

ÚJ MÓDSZER N-REPREZENTÁLHATÓ  
SŰRŰSÉGMÁTRIXOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA.  
ALKALMAZÁS ELEKTRONKORRELÁCIÓS  
ENERGIA SZÁMÍTÁSÁRA.

PhD értekezés

Írta:  
Dezső Gergely

Témavezetők:  
Dr. Gyémánt Iván  
Dr. Bálint Imre

Elméleti Fizikai Tanszék  
Szegedi Tudományegyetem  
2001

# Tartalomjegyzék

<b>1</b>	<b>Bevezetés</b>	<b>3</b>
1.1	A dolgozat témájának előzményei . . . . .	3
1.2	Célkitűzések . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Elméleti áttekintés</b>	<b>6</b>
2.1	A Schrödinger-egyenlet, molekulák Hamilton-operátora . . . . .	6
2.2	A függetlenrészcseke-közelítés . . . . .	7
2.3	Variációs elv . . . . .	8
2.4	A Hartree-Fock módszer . . . . .	9
2.5	A molekulapályák sorfejtése . . . . .	10
2.6	Elektronkorreláció, korrelációs energia . . . . .	11
2.7	Slater-determinánsok . . . . .	13
2.8	A konfigurációs kölcsönhatás módszere . . . . .	16
2.9	Sűrűségmátrixok . . . . .	18
2.10	A sűrűségfunkcionál elmélet . . . . .	19
2.11	Az N-reprezentálhatósági probléma . . . . .	20
2.12	A kontrahált Schrödinger-egyenlet . . . . .	21
2.13	A minimumkeresésről . . . . .	21
<b>3</b>	<b>N-reprezentálható sűrűségmátrixok előállítása</b>	<b>24</b>
3.1	A másodredű redukált sűrűségmátrix . . . . .	24
3.2	A szerkezeti mátrix tulajdonságai . . . . .	26
3.3	A szerkezeti mátrix elemei . . . . .	27
3.4	A sűrűségmátrix elemeinek kiszámítása . . . . .	32

<b>4 Elektronrendszerek korrelációs energiájának számítása</b>	<b>34</b>
4.1 Az energia és gradiensének kifejezése . . . . .	34
4.2 Az energia minimumának keresése . . . . .	35
4.3 A redukált Hamilton-operátor mátrixa . . . . .	35
4.4 A változók számának csökkentése . . . . .	37
4.5 A B-algoritmus . . . . .	39
4.6 A D-algoritmus . . . . .	41
4.7 A redukált Hamilton-mátrix transzformációja . . . . .	42
4.8 A spinoperátorok várható értéke . . . . .	47
<b>5 Alkalmazások atomokra és molekulákra</b>	<b>52</b>
5.1 Előkészítés . . . . .	52
5.2 Korrelációs energiák számítása . . . . .	53
5.3 Potenciálgörbék . . . . .	56
5.4 A B-algoritmussal kapott eredmények . . . . .	63
5.5 A D-algoritmussal kapott eredmények . . . . .	64
<b>Összefoglalás.</b> . . . . .	<b>71</b>
<b>Angol nyelvű összefoglaló / Summary</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>Köszönetnyilvánítás.</b> . . . . .	<b>77</b>
<b>Irodalomjegyzék</b> . . . . .	<b>78</b>

# 1. Fejezet

## Bevezetés

### 1.1 A dolgozat témájának előzményei

Az atomi rendszerek tulajdonságait a XX. század első negyedében kifejlesztett kvantummechanika írja le. A kvantummechanika alapegyenlete a Schrödinger-egyenlet, melynek megoldásaként kapjuk a hullámfüggvényt. A hullámfüggvény ismeretében megadhatjuk a rendszert jellemző fizikai mennyiségek várható értékeit és a rendszer állapotának időbeli fejlődését. Az atomi rendszerek hullámfüggvényének egzakt meghatározása a hidrogénatom stacionárius állapotainak esetét kivéve nem lehetséges.

Az atomok és molekulák időtől független, nemrelativisztikus Schrödinger-egyenletének megoldására számos közelítő eljárást dolgoztak ki. Mind történeti, mind elvi szempontból jelentős a függetlenrészcseke- vagy Hartree-Fock (HF) modell (D.R. Hartree 1928, V. Fock 1930). A HF módszerrel véges számú egyelektron függvényt kapunk, amelyek antiszimmetrizált szorzatából (Slater-determináns, J.C. Slater 1930) felépíthető a rendszer hullámfüggvényének egy közelítése. Előnyei és hátrányai egyaránt abból következnek, hogy az elektronok átlagolt kölcsönhatását veszi csak figyelembe. Elvi egyszerűsége, viszonylag kis számításigénye, az eredményül kapott molekulapályák jó tulajdonságai és szemléltethetősége teszik igen széles körben használhatóvá, valamint szinte minden egyéb molekulafizikai számítási módszer kiindulópontjává. A Hartree-Fock modell hiányossága, hogy nem ad számot az elektronkorrelációról, s az ezzel kapcsolatos korrelációs energiáról.

A hullámfüggvényt variációs vagy perturbációs módszerekkel közelíthetjük. Míg a variációs módszerek a rendszer teljes energiájára mindig felső becslést adnak, a perturbációs módszerekre ez nem igaz, ami miatt túlbecsülhetik a korrelációs energiát. A

teljes konfigurációs kölcsönhatás (full configurational interaction, rövid.: FCI) módszere adja az elektronkorreláció legteljesebb leírását. Általában a FCI eredményekkel való összevetés alapján vizsgálják az egyéb eljárások teljesítőlépességét. A FCI módszert elvi egyszerűsége és variációs jellege is vonzóvá teszi, legnagyobb erőssége azonban az általánosság és a rugalmasság. Bármilyen elektronállapotra alkalmazható, viszonylag egyszerűen vezethetők be a spin- ill. szimmetria-megszorítások. Hátránya, hogy számításigénye  $\binom{M}{N}$ -nel arányos, ahol  $N$  az elektronok száma,  $M$  pedig az egyrészecskebázis mérete.

A hullámfüggvény sokkal több információt hordoz, mint amennyi a párkölcsönhatásokat tartalmazó rendszerek jellemzéséhez szükséges. A hullámfüggvény kiiktatása a kvantummechanikából ("hullámmechanika hullámfüggvény nélkül") az 1960-as évektől kezdve igen intenzíven kutatott kérdéskörre vált.

A Hohenberg-Kohn tétel (1964) szerint a molekula alapállapotú elektronsűrűségéhez kölcsönösen egyértelműen hozzárendelhető az alapállapotú hullámfüggvény. Az e tételen alapuló sűrűségfunkcionál elméletben (density functional theory, DFT) az elektronsűrűséből egy univerzális funkcionálon keresztül számolható ki az energia, amely már a korrelációs energiát is magában foglalja. Sajnos az utóbbi néhány évtizedben folytatott igen intenzív kutatómunka ellenére sem ismert az egzakt energia-funkcionál.

Egy kvantummechanikai rendszer leírására a hullámfüggvény helyett mind elméleti mind számítási szempontok miatt előnyösebb a másodrendű redukált sűrűségmátrix. A kétrészecske redukált sűrűségmátrix a legfeljebb párkölcsönhatásokat tartalmazó rendszer leírásához szükséges minden információt magában foglal. A sűrűségmátrix formalizmus számos fizikai probléma tárgyalásában hatékonyan alkalmazható. Az elektronkorreláció leírására és a molekulák tulajdonságának vizsgálatára is a másodrendű redukált sűrűségmátrix a legegyszerűbb matematikai eszköz. Az ún.  $N$ -reprezentálhatósági probléma azonban jelentősen megnehezíti a másodrendű redukált sűrűségmátrixok alkalmazását a kvantummechanikai számításokban. Az energiának a variációs elv által kijelölt minimalizálása nem végezhető el a sűrűségmátrix, mint változó szerint, mert a sűrűségmátrix nem variálható szabadon, és a variálását megszorító feltételeket ( $N$ -reprezentálhatósági feltételek) nem ismerjük.

A kontrahált Schrödinger-egyenlet (contracted Schrödinger-eq., CSE) megoldása nem-variációs eljárást kínál a redukált sűrűségmátrixok közvetlen meghatározására. Azonban nem tudjuk a magasabbrendű sűrűségmátrixokat alacsonyabb rendűekkel egzaktul kifejezni, amire szükségünk volna az egyenlet megoldásához.

## 1.2 Célkitűzések

Olyan variációs eljárás kifejlesztését tűztük ki célul, amely a FCI módszerrel egyenértékűen írja le az elektrtonkorrelációt, rendelkezik a másodredű redukált sűrűségmátrix egyszerűségéből fakadó előnyökkel, és annak N-reprezentálhatóságát midvégig egzaktul biztosítja.

Vizsgálni kívántam három különböző variációs funkcionál esetén a módszer pontosságát, konvergenciasebességét, stabilitását. Végül a módszer hatékonyságának bemutatása céljából számításokat végeztem atomokra és molekulákra.

Az első fejezetben áttekintem dolgozatom témájának legfontosabb előzményeit, az alapfogalmakat és bevezetem a szükséges jelöléseket. A második fejezetben leírom azt a módszert, amit a sűrűségmátrixok előállítására fejlesztettünk ki. Ezután bemutatom, hogyan építhető fel erre az előállítási módszerre az elektronrendszerek alapállapotának illetve korrelációs energiájának kiszámítására szolgáló variációs eljárás. Az energia háromféle paraméterezését és ennek megfelelő három eljárást (C-, B-, D-algoritmusok) fogunk látni. Egy rövid alfejezetben kitérek a spin számítására is. Végül a negyedik fejezetben a módszerek konkrét számítási feladatokra való alkalmazását mutatom be és megvizsgálom a konvergencia tulajdonságaikat.

## 2. Fejezet

# Elméleti áttekintés

### 2.1 A Schrödinger-egyenlet, molekulák Hamilton-operátora

Egy kvantummechanikai rendszer valamely stacionárius állapotának leírásához elegendő a

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

időtől független Schrödinger-egyenletet megoldani, ahol  $\hat{H}$  a rendszer Hamilton-operátora,  $\Psi$  a  $\hat{H}$  egy sajátfüggvénye (sajátvektora),  $E$  pedig a  $\hat{H}$  megfelelő sajátértéke. A legkisebb (alapállapot) sajátértéket és a hozzá tartozó (alapállapot) sajátvektort a Ritz-féle variációs elv szerint úgy is kiszámolhatjuk, hogy meghatározzuk az

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.2)$$

energia-funkcionál minimumát. (A fizikai mennyiségek és a formulák megadásakor atomi egységeket használunk.)

Vizsgálatunk tárgya az  $N$  elektront és  $n$  atommagot tartalmazó, külső erőktől mentes (szabad) rendszer, általában erre gondolunk, amikor a "molekula" kifejezést használjuk. Ez a szóhasználat tehát magában foglalja a semleges atomokat és a szokásos értelemben vett molekulákat, az egyszerű és összetett ionokat és a gyököket is. Jelölje  $r_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) az elektronok koordinátáit és  $r_a$  ( $a = 1, \dots, n$ ) az atommagok koordinátáit a magok súlypontjához rögzített derékszögű koordináta-rendszerben, e vektorok különbségeinek hosszát  $r_{ij}$ ,  $r_{ai}$  és  $r_{ab}$  jelöli értelemszerűen. Az operátorok változóinak feltüntetésekor azonban az átláthatóság kedvéért  $r_i$  helyett  $i$ -t írunk.

Nemrelativisztikus és adiabatikus közelítésben a molekulák ún. elektron-Hamilton operátora így írható:

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^N \hat{k}(i, j). \quad (2.3)$$

A fenti képletben a

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (2.4)$$

egyelektron-operátor a kinetikai energiát és a mag-elektron potenciális energiát, a

$$\hat{k}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

kételektron-operátor pedig az elektron-elektron kölcsönhatást írja le. A (2.3) operátor sajátértékét elektron-energiának is szoktuk nevezni. A rendszer teljes energiájához járul még az  $E_{nuc}$  magtaszítási energia

$$E_{nuc} = \sum_{a<b}^n \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}, \quad (2.6)$$

ami rögzített magok esetén (adiabatikus közelítés) állandó, ezért nem szerepeltetjük a Hamilton-operátorban. Az elektron-energia és a magtaszítási energia összege a teljes energia. A későbbiekben használni fogjuk a

$$\hat{K}(i, j) = \frac{1}{N-1} (\hat{h}(i) + \hat{h}(j)) + \hat{k}(i, j) \quad (2.7)$$

redukált Hamilton-operátort. A  $\hat{H}$  és  $\hat{K}$  közötti összefüggés:

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i<j}^N \hat{K}(i, j). \quad (2.8)$$

## 2.2 A függetlenrészeecske-közelítés

A molekulák Hamilton-operátorának sajátérték-egyenlete a  $\hat{k}(i, j)$  kétrészeecske tagok miatt nem oldható meg egzaktul, ezért közelítő módszerekhez kell folyamodnunk. Általában az egyelektron-operátorok összegeként, azaz

$$\hat{O}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{o}(i) \quad (2.9)$$

alakban megadott operátorok sajátfüggvényei szorzat alakban (Hartree-szorzat) írhatók fel:

$$\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N), \quad (2.10)$$



ahol  $\phi_i$  az  $\hat{o}$  egyik sajátfüggvénye. A molekulák nemrelativisztikus, időtől független Schrödinger egyenletének megoldására egy lehetséges közelítő módszer a kétrészecske-operátorok olyan egyrészecske-operátorokkal való helyettesítése, amelyek az elektronok átlagos kölcsönhatását írják le. Mivel most elektronokból álló rendszer hullámfüggvényét szeretnénk közelíteni, figyelembe kell vennünk az elektronrendszer statisztikus (fermion) tulajdonságait, így a hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lennie a koordináták cseréjére. A hullámfüggvény fentebb írt közelítése nem antiszimmetrikus, ezért helyette a

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^{\pi(P)} P(\phi_{P(1)}(1) \phi_{P(2)}(2) \dots \phi_{P(N)}(N)) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_1(1), \phi_2(2), \dots, \phi_N(N)\} \quad (2.11)$$

antiszimmetrizált hullámfüggvényt alkalmazzuk.  $P$  az egyrészecskepályák indexeinek permutálását jelenti,  $\pi(P)$  pedig a permutáció paritása,  $S_N$  az  $N$ -edrendű szimmetrikus csoport, az összegzés végig fut az összes permutáción.  $\sum_P (-1)^{\pi(P)} P$  nem más, mint az antiszimmetrizáló operátor. Ezt a függvényalakot Slater-determinánsnak nevezzük.

## 2.3 Variációs elv

A Hamilton-operátor sajátfüggvényét a variációs elv segítségével közelíthetjük. Az energia

$$\delta E = \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.12)$$

első variációja eltűnik, ha a hullámfüggvény megegyezik a Hamilton operátor valamely  $\Psi_i$  sajátfüggvényével, ekkor az  $E$  energia egyenlő az  $E_i$  sajátértékkel. Ebből adódik az alábbi, a variációs módszert megalapozó tétel. Egy tetszőleges (négyzetesen integrálható) próbafüggvénnyel számított energia mindig felső korlátja az alapállapot egzakt energia-sajátértékének. A gyakorlatban a próbafüggvénybe beépített paraméterek variálásával keressük az energia minimumát. Az így megtalált energia az adott függvényalakokkal és paraméterekkel elérhető legjobb közelítése az egzakt alapállapot energiának.

## 2.4 A Hartree-Fock módszer

A Hartree-Fock (HF)-modell egyetlen Slater-determinánssal közelíti az (2.3) Hamilton-operátor egzakt alapállapotú sajátfüggvényét. Az energiát minimalizáló egyrészecske-függvények előállíthatók a variációs elvből levezethető kanonikus

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.13)$$

HF egyenlet megoldásaiként. A fenti egyenletben szereplő  $\hat{F}$  egyrészecske-operátor a Fock-operátor, amely így írható:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N \int \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) \psi_j(2) d2. \quad (2.14)$$

A Fock-operátor a potenciális energiát leíró tagjában tartalmazza a sajátfüggvényeit. Így sajátértékegyenlete (nem valódi sajátértékegyenlet, hanem ún. ál-sajátértékegyenlet) nem lineáris, ezért iterációs eljárással kell megoldani a (2.13) egyenleteket. Először tetszőleges próbafüggvényeket választunk, ezekkel kiszámítjuk a Fock-operátort, majd meghatározzuk a sajátfüggvényeit. Ezek után a kapott sajátfüggvényeket tekintjük próbafüggvénynek. Addig folytatjuk, amíg az új sajátfüggvények adott pontossággal meg nem egyeznek az előzőekkel. Az eljárást HF-SCF (self-consistent-field) módszernek nevezzük. A kapott  $\{\psi_i\}, i = 1, \dots, N$  egyrészecske-függvényeket általában HF-molekulapályáknak (HFMO) nevezzük, ezeket az  $\varepsilon_i$  sajátérték növekvő sorrendje szerint rendezhetjük. Az első  $N$  molekulapályából felépített Slater-determináns a rendszer alapállapotú hullámfüggvényének a közelítése, az ehhez tartozó  $E_{HF}$  energiát HF-energiának hívjuk, ami felső korlátja az egzakt alapállapotú energiának. A molekulapályák egy önadjungált operátor sajátfüggvényei, ebből következik, hogy ortogonálisak egymásra. A későbbiekben azt is mindig feltételezzük, hogy egységre normáltak, így a belőlük képzett (2.11) Slater-determináns is az lesz. A fent leírt eljárás a megszorítás nélküli HF módszer. A gyakorlatban (konvencionális HF módszerek) szimmetria- és/vagy spinmegszorításokat szokás alkalmazni, ami jelentősen csökkenti a számításigényt, azonban általában magasabb  $E_{HF}$  energiához vezet. Megemlítjük, hogy a HF-SCF módszer nem feltétlenül konvergál, vagy ha igen, akkor is vizsgálatot igényel, hogy hova, különösen akkor, ha megszorítást alkalmaztunk. Ugyanis a HF-determinánssal számolt energiának az első variációja eltűnik, de a második variációját általában nem vizsgálják. A HF-egyenletek nem biztosítják azt, hogy a második variáció pozitív definit legyen [5, XII.fejezet] [6, 3.fejezet].

## 2.5 A molekulapályák sorfejtése

A molekulapályák numerikus meghatározása általában kivihetetlen (kivétel ezalól az atomok esete). Roothaan egy olyan módszert dolgozott ki [89], amely differenciálegyenlet numerikus integrálása helyett algebrai egyenlet megoldására vezeti vissza a feladatot, így az a standard mátrix-formalizmussal megoldható. A számítási munka megtakarítással együtt azonban jelentősen lecsökkenti a függvények "hajlékonyságát", azaz nem tudjuk többé oly szabadon variálni őket, mint ahogy azt a numerikus megoldás esetén tehattük volna. Mivel a HF módszer a variációs elven alapul, ez elvi szempontból jelentős körülmény.

Roothaan szerint a molekulapályákat ismert, és a számítás során nem változtatott függvények (bázisfüggvények) lineárkombinációjaként keressük. A lineárkombinációs együtthatók a variációs paraméterek, tehát ezeket határozzuk meg az SCF módszerrel. A bázisfüggvények rendszerét jelölje  $\{\chi_p\} (p = 1, \dots, M)$ , a molekulapályákat tehát

$$\psi_i = \sum_{p=1}^M d_{pi} \chi_p \quad (2.15)$$

alakban keressük. Az (2.15) kifejezést behelyettesítve a (2.13) egyenletbe, balról szorozva  $\chi_q^*$ -val és integrálva az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\sum_{p=1}^M \langle \chi_q | \hat{F} | \chi_p \rangle d_{pi} = \varepsilon_i \sum_{p=1}^M \langle \chi_q | \chi_p \rangle d_{pi} \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.16)$$

A mátrixelemekre bevezetve a  $F_{qp} = \langle \chi_q | \hat{F} | \chi_p \rangle$  és  $S_{qp} = \langle \chi_q | \chi_p \rangle$  jelöléseket, valamint a különböző  $i$  indexekre vonatkozó egyenleteket összefoglalva a következő mátrix-egyenlethez jutunk:

$$\mathbf{F}\mathbf{d} = \mathbf{S}\mathbf{d}\varepsilon, \quad (2.17)$$

ahol  $\mathbf{F}$  a Fock-mátrix,  $\mathbf{S}$  a bázisfüggvények átfedési mátrixa,  $\mathbf{d}$  az együtthatómátrix, melynek  $(p, i)$  indexű eleme a  $\phi_i$  molekulapálya kifejtésében a  $\chi_p$  bázisfüggvény együtthatója,  $\varepsilon$  pedig a sajátértékeket tartalmazó diagonális mátrix. A Fock-mátrix felépítéséhez a bázisfüggvények alábbi típusú integráljai szükségesek:

$\langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle = h_{pq}$ : egyelektron-integrálok, OEI (one-electron integrals)

$\langle \chi_p \chi_q | \hat{k} | \chi_r \chi_s \rangle = k_{pq,rs}$ : kételektron-integrálok, TEI (two-electron integrals).

Mivel a bázisfüggvények rögzítettek, ezeket egyszer kell meghatározni a számítás során. Általában több bázisfüggvényt veszünk fel, mint ahány elektron van ( $M >$

$N$ ), ezért molekulapályánk is több lesz. Az  $N$  legalacsonyabb sajátértékű molekulapályát betöltött pályának nevezzük, mert ezeket felhasználjuk az egydetermináns közelítésben, a többi virtuális pályának. [5, XI. fejezet] [6, 3. fejezet] [7, 1. fejezet]

Elvileg bármilyen függvény lehet bázisfüggvény. A gyakorlatban általában atomokon centrált

$$g_{uvw}(r_a) = x_a^u y_a^v z_a^w \exp(-\alpha r_a^2)$$

alakú Gauss-típusú függvényeket (ahol  $u, v, w$ , nemnegatív egészek), illetve ezek lineárkombinációit használják, mert ezekkel egyszerűen számolhatók az integrálok. (A formulában az  $a$  index arra utal, hogy egy bizonyos atommagra vonatkoztatott relatív koordinátákkal adtuk meg a függvényt.) Egy adott atomhoz tartozó bázisfüggvények maguk is optimalizálva vannak vagy a variációs elv alapján, vagy úgy, hogy kísérletileg meghatározott fizikai mennyiségekhez illeszkedjenek. Az elérhető bázisok tárháza szinte kimeríthetetlen [18, 19, 20, 21, 22]. A választást a feladat és a rendelkezésre álló számítási kapacitás határozza meg elsősorban. A bázisfüggvények számától (bázisméret) általában erősen függ a feladat számítás- és/vagy memóriaigénye. Mivel a molekulapályák atomokon centrált függvények kombinációi, ezt a módszert LCAO (linear combination of atomic orbitals) -közelítésnek is nevezik.

## 2.6 Elektronkorreláció, korrelációs energia

A HF közelítés fizikai jelentését vizsgálva megállapítható, hogy egy elektron környezetében a kicserélődési kölcsönhatás miatt az azonos spinű elektronok sűrűsége lecsökken, az adott elektron helyén eltűnik (Fermi-lyuk). Ez azt jelenti, hogy az azonos spinű elektronok mozgása nem független egymástól, korrelációban van. Az egydetermináns-közelítés a Fermi-lyuk létezését jól leírja, hiszen ez az antiszimetria következménye. Az elektronok környezetében a spintől függetlenül, a Coulomb-taszítás miatt is lecsökken az elektronsűrűség, Coulomb-lyuk keletkezik. Mivel a HF modell az elektronok átlagos kölcsönhatását veszi csak figyelembe, erről a korrelációról nem ad, nem is adhat számot. A Fermi-lyuk miatt a párhuzamos spinű elektronok eleve viszonylag távol helyezkednek el egymástól így ebben az esetben az elektrontaszítás miatt fellépő korreláció elhanyagolásából eredő hiba kisebb, mint az ellentétes spinű elektron-párok esetében. A HF-modell fő hiányossága tehát, hogy elhanyagolja a Coulomb-taszítás miatti korrelációt, "túl közel engedi egymáshoz" az elektronokat. Természetesen ez a hiba az energiában is jelentkezik, amit korrelációs energiának

nevezünk. Pontosabban a korrelációs energia ( $E_{corr}$ ) nem más, mint az egzakt nem-relativisztikus energia ( $E$ ) és a HF-energia végtelen bázisra extrapolált határértékének ( $E_{HF}^\infty$ , HF-limit) különbsége [5, 6, 65] [11, (E.M.Siegbahn)] [9, (M.Urban et.al.)] :

$$E_{corr} = E - E_{HF}^\infty.$$

Ez a definíció, ha alaposan szemügyre vesszük, nem is olyan egyszerű. Talán könnyebben megragadható az  $E_{HF}^\infty$ , mert azt extrapolációval számolhatjuk. Az egzakt nemrelativisztikus energia azonban csak becsülhető. Ennek két módja van. Egyrészt a kísérleti adatok felhasználásával becsülhetjük úgy, hogy abból levonjuk a relativisztikus és a magmozgásból eredő (becsült) korrekciókat [5, XV.1. fejezet]. Vagy a korrelációs energia becslésére kidolgozott eljárások valamelyikével számított energiával helyettesítjük.

A gyakorlatban előfordul, hogy az  $E_{HF}^\infty$  határértéket sem számolják ki, hanem egyszerűen az adott véges bázissal számolt HF-SCF energia illetve a FCI energia különbségét nevezik korrelációs energiának. Sőt, a FCI helyett gyakran CID, CISD, MP2-3-4 (Moller-Plesset perturbációszámítás) energiákból is számolnak "korrelációs energiát". Jelen dolgozatban mi egy adott véges bázisra vonatkozó HF-SCF és FCI energiák különbségét számoltuk ki. Valójában, a definícióval összevetve, ez nem más, mint a korrelációs energia adott bázissal elérhető legjobb közelítése, de a szóhasználat egyszerűsítése végett mi korrelációs energiának fogjuk hívni.

Egy molekula korrelációs energiája a teljes energiájához képest kicsi. A kémiai átalakulásokat azonban a kis energiaváltozások jellemzik és befolyásolják. Jellemző a vízmolekula példája: korrelációs energiája és kötési energiája egyaránt a teljes energiának kb. 0.5% -a [7, 189.o.]. A korrelációs energia ugyanazon rendszer különböző elektronállapotaiban más-más lehet. A molekulák forgási-rezgési színeképének, a reakcióutak (stb.) kiszámításában alapvető szerepet játszik a molekula energiájának magkoordinátáktól való függése. A teljes energiát, mint a magkoordináták függvényét potenciálfelületnek is nevezzük. A HF potenciálfelület tulajdonságait (pl. gradiensek, szélsőértékek helye) jelentősen megváltoztathatja a korrelációs energia hozzáadása. Ezért csak az elektronkorreláció figyelembevételével lehet nagy pontosságú kvantumkémiai számításokat végezni.

## 2.7 Slater-determinánsok

Mielőtt rátérnénk a konfigurációs kölcsönhatás módszerére, áttekintjük a Slater-determinánsokkal kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat. Ez egyben már közvetlen előkészítés is lesz a következő fejezethez. Legyen  $M$  darab ortonormált egyrészecskefüggvényünk:  $\{\psi_i\}$  ( $i = 1, \dots, M$ ) (egyrészecske-bázis), ezek lehetnek HF molekulapályák, de más is. Ezekből (2.11) alakú függvényeket, Slater-determinánsokat építhetünk fel. Annyi Slater-determináns képezhető, ahányféleképpen ki tudunk választani  $N$  különböző függvényt az  $M$  közül, ez éppen  $\binom{M}{N}$ . Az összes determináns halmaza:  $\{\Phi_\alpha\}; \alpha = 1, \dots, \binom{M}{N}$ . Minden Slater-determinánshoz egyértelműen hozzátartozik egy  $I_\alpha = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$  indexhalmaz, ami a benne szereplő egyrészecskefüggvények sorszámait tartalmazza. Egy determináns így írható:

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_{\alpha_1}, \dots, \psi_{\alpha_N}\}. \quad (2.18)$$

Az elektron-koordinátákat a felsorolás sorrendjében rendeljük az egyrészecskefüggvényekhez. Az egyértelműség kedvéért az  $\alpha_j$  elemeket növekvő sorrendben szerepeltetjük a (2.18) formulában (a felcserélés az antiszimmetria miatt legfeljebb a determináns előjelén változtat), azaz "rendezett" determinánsokat építünk. E megállapodásnak igen nagy jelentősége van, mihelyt matematikai műveleteket kezdünk végezni a determinánsokkal. Az így képzett  $N$ -részecske függvények antiszimmetrikusak, egységre normáltak és egymásra ortogonálisak, azaz

$$\int \Phi_\alpha \Phi_\beta d1 d2 \dots dN = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.19)$$

Összefoglalva: az  $M$  egyelektron-függvényből képezhető rendezett Slater-determinánsok összessége az  $N$ -elektron Hilbert-tér egy  $\binom{M}{N}$  dimenziós alterének egy ortonormált bázisa. Mivel a bázisfüggvények antiszimmetrikusak, ennek az alternek minden eleme antiszimmetrikus. Megjegyezzük, hogy a hullámfüggvény valószínűségi értelmezése alapján számunkra ennek az alternek csak az egységre normált vektorai érdekesek, melyek összessége nem más, mint az  $\binom{M}{N}$  dimenziós egységgömb felületén lévő pontok helyvektorai.

Miért érdekes ez az alter? A HF-SCF eljárás során előálló molekulapályákból képzett Slater-determinánsok az  $N$ -elektron Hilbert-tér egy olyan alterét feszítik ki, amely alterben maga a HF-SCF eljárás nem találja meg a minimális energiájú elemet, csupán a függvények egy szűkebb körében minimalizálja az energiát. Az

alábbiakban azt fogjuk megmutatni, hogy az altér egy tetszőleges eleméből kiindulva, csupán egyrészeceksképályák uniter transzformációjával (ennek a transzformációnak a paraméterei éppen a HF eljárás variációs paraméterei) nem tudjuk minden elemét előállítani a Slater-determinánsok által kifeszített altérnek. Hajtsunk végre egy  $U$  mátrixszal uniter transzformációt az egyrészeceksképfüggvényeken, az új függvényeket jelölje  $\{\chi_i\}$  ( $i = 1, \dots, M$ ) és

$$\chi_i = \sum_{b=1}^M U_{bi} \psi_b. \quad (2.20)$$

Ezek is ortonormált rendszert képeznek, és lehet belőlük Slater-determinánsokat képezni:

$$\Phi'_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_{\alpha_1}, \dots, \chi_{\alpha_N}\}. \quad (2.21)$$

Az így kapott determinánsok a Hilbert-tér ugyanazon alterének egy másik ortonormált bázisát alkotják. Ezek az új bázisvektorok kifejezhetők a régiekkel a  $V = [v_{\alpha\beta}]$  transzformációs mátrix segítségével  $\Phi'_\alpha = \sum_\beta v_{\beta\alpha} \Phi_\beta$  alakban.

Meghatározzuk a  $v_{\beta\alpha}$  együtthatókat. A (2.21) kifejezésbe behelyettesítjük a  $\chi$  függvények (2.20) alakját:

$$\begin{aligned} \Phi'_\alpha &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\left\{ \sum_{b_1=1}^M U_{b_1\alpha_1} \psi_{b_1}, \sum_{b_2=1}^M U_{b_2\alpha_2} \psi_{b_2}, \dots, \sum_{b_N=1}^M U_{b_N\alpha_N} \psi_{b_N} \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{b_1, b_2, \dots, b_N=1}^M U_{b_1\alpha_1} U_{b_2\alpha_2} \dots U_{b_N\alpha_N} \det\{\psi_{b_1}, \psi_{b_2}, \dots, \psi_{b_N}\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

A  $b_i$  összegző indexek egymástól függetlenül futnak, ezért előfordul, hogy közülük legalább kettő megegyezik, ebben az esetben a determináns eltűnik. Ha a  $b_i$  indexek mind különbözőek, akkor az összegzés során minden sorrendben előállnak. Ekkor a  $\det\{\psi_{b_1}, \psi_{b_2}, \dots, \psi_{b_N}\}$  determináns általában nem rendezett. Az eredeti,  $\Phi$  determinánsokkal való azonosítás végett számunkra fontos volna, hogy rendezett determinánsok lépjenek fel a fenti kifejezésben. Ezért a következőképpen járunk el: a  $\sum_{b_1, b_2, \dots, b_N=1}^M$  összegzést az alábbi alakba írjuk:  $\sum_{b_1 < b_2 < \dots < b_N}^M \sum_{P \in S_N}$ . Itt  $S_N$  az  $N$ -edrendű szimmetrikus csoportot jelöli, az összegzés végigfut a teljes csoporton. A kétfajta összegzés egymással egyenértékű, hiszen a második esetben először felsoroljuk az összes rendezett  $N$ -elemű index-halmazt, majd az  $S_N$  permutációcsoport minden elemét alkalmazva rájuk valóban elő áll az összes lehetséges index-kombináció. A  $P$  permutáció paritását  $\pi(P)$  jelöli. A következő kifejezést nyertük (folytatva a fent

megkezdett (2.22) egyenlőséget):

$$\Phi'_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{b_1 < b_2 < \dots < b_N = 1}^M \sum_{P \in S_n} U_{b_1 \alpha_{P^{-1}(1)}} U_{b_2 \alpha_{P^{-1}(2)}} \dots U_{b_N \alpha_{P^{-1}(N)}} \cdot (-1)^{\pi(P)} \det\{\psi_{b_1}, \psi_{b_2}, \dots, \psi_{b_N}\}. \quad (2.23)$$

A determinánsok helyére most már beírhatjuk a megfelelő rendezett konfigurációkat. Mivel a permutációkra való összegzés végigfut a teljes  $S_N$  csoporton, valamint  $\pi(P^{-1}) = \pi(P)$ , ezért  $P^{-1}$  helyett  $P$ -t írhatunk. Használjuk az  $I_\beta = \{b_1, b_2, \dots, b_N\}$  jelölést és ezzel a formulánk így alakul:

$$\Phi'_\alpha = \sum_{b_1 < b_2 < \dots < b_N = 1}^M \left( \sum_{P \in S_n} U_{b_1 \alpha_{P(1)}} U_{b_2 \alpha_{P(2)}} \dots U_{b_N \alpha_{P(N)}} (-1)^{\pi(P)} \right) \Phi_\beta. \quad (2.24)$$

Most  $U_{I_\alpha}^{I_\beta}$ -val jelöljük az  $U$  mátrix  $I_\beta$  indexű sorainak és  $I_\alpha$  indexű oszlopainak metszetében levő elemeiből képzett aldeterminánst, ezekkel végeredményünk így írható:

$$\Phi'_\alpha = \sum_{\beta} U_{I_\alpha}^{I_\beta} \Phi_\beta, \quad (2.25)$$

tehát

$$v_{\beta\alpha} = U_{I_\alpha}^{I_\beta}. \quad (2.26)$$

Tehát, ha az egyrészecske függvényeket uniter transzformáljuk, akkor a Slater-determinánsok is transzformálódnak, és a Slater-determinánsok  $\binom{M}{N}$ -dimenziós alterében történő  $V$  uniter transzformációt teljesen meghatározza az egyrészecske-függvények  $\binom{M}{2}$  független paraméterrel rendelkező  $U$  transzformációja. A  $V$  transzformációt általában  $\binom{\binom{M}{2}}{2}$  független paraméterrel jellemezhetnénk. Minden  $U$  transzformációhoz hozzárendelhetünk a (2.26) definícióval egy, a determinánsokon ható  $V(U)$  transzformációt, melyek tehát  $\binom{M}{2}$  paraméterrel adhatók meg, ezek száma kevesebb, mint az összes lehetséges  $V$ . Ezért, ha egy bázisvektorra (vagy tetszőleges, de rögzített vektorra) alkalmazzuk a  $V(U)$  transzformációkat, akkor a képvektorok összessége nem fedi le az egységömböt.

A HF-SCF eljárás során előálló molekulapályákból képzett Slater-determinánsok tehát valóban az  $N$ -elektron Hilbert-tér egy olyan alterét feszítik ki, amely alterben maga a HF-SCF eljárás nem találja meg a minimális energiájú elemet, csupán a  $V(U)$  transzformációkkal elérhető függvények körében minimalizálja az energiát. Az alterbeli igazi minimum ott van valahol az ily módon el nem érhető részben. A korrelációs



energia számítására kidolgozott eljárások éppen ezt a minimumot próbálják minél jobban megközelíteni. A fenti megfontolás megmutatja a HF-SCF módszer alapvető szerepét, egyúttal hiányosságát is, valamint az elektronkorreláció figyelembevételének általános stratégiáját.

Az egy- és kételektron-operátorok mátrixeleme két Slater-determináns között kifejezhető az egy- és kételektron integrálokkal (Slater-Condon szabályok). A mátrixelemek csak akkor nem nullák, ha egyelektron-operátor esetén a két determináns legfeljebb egy, kételektron-operátor esetén legfeljebb két különböző egyrészecske függvényt tartalmaz [5]. A (2.3) Hamilton-operátor egy- és kételektron operátorok összege, ezért csak az egymástól legfeljebb két egyrészecskefüggvényben különböző Slater-determinánsok közötti mátrixelemei nem tűnnek el.

Most megvizsgáljuk a (2.7) redukált Hamilton-operátor mátrixelemeit. Először ismerjük fel, hogy két Slater-determináns közt a  $\hat{K}(i, j)$  és egy más koordinátákra ható  $\hat{K}(i', j')$  operátor mátrixeleme ugyanaz. Valóban, permutáljuk úgy a determinánsban az elektron-koordinátákat, hogy az  $i'$  és  $j'$  arra a helyre kerüljön, ahol a másik esetben az  $i$  és  $j$  van, ez a permutáció legfeljebb a determináns előjelét fordítja meg, ami viszont a mátrixelemen nem változtat annak bilineáris volta miatt. A  $\hat{H}$  és  $\hat{K}$  közötti (2.8) összefüggés felhasználásával az alábbi, a redukált és a nem redukált Hamilton-operátor mátrixelemei közt fennálló fontos összefüggést kapjuk:

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{H}(1, \dots, N) | \Phi_\beta \rangle = \binom{N}{2} \langle \Phi_\alpha | \hat{K}(1, 2) | \Phi_\beta \rangle \quad (2.27)$$

Megjegyezzük még, hogy nem ortonormált egyrészecske függvényekből is lehet Slater-determinánsokat képezni. Ilyen esetben nagy szerepet kap a determinánsok átfedési mátrixa [64, 65, 66], mi azonban ilyen esettel nem foglalkozunk.

## 2.8 A konfigurációs kölcsönhatás módszere

A konfigurációs kölcsönhatás módszerének [90] angol elnevezéséből (configurational interaction) adódik a széleskörben használatos rövidítése: CI, amivel mi is élni fogunk. A HF-SCF eljárással meghatározott, ortonormált egyrészecske függvényekből előállíthatjuk az összes Slater-determinánst és a hullámfüggvényt ezek lineárkombinációjaként közelíthetjük :

$$\Psi = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{\alpha} \Phi_{\alpha}. \quad (2.28)$$

(A fenti formulában és a továbbiakban, elsősorban az összegzések jelölésénél használjuk majd a  $\mu = \binom{M}{N}$  jelölést.) A  $c_\alpha$  együtthatók szabad variációs paraméterek. A (2.1) Schrödinger-egyenletbe behelyettesítve ezt a függvényalakot, balról szorozva  $\Phi_\beta^*$ -val és integrálva az alábbi mátrix sajátérték-egyenletet kapjuk:

$$\mathbf{H}c = E c. \quad (2.29)$$

Emlékeztetünk arra, hogy jelen dogozatban csak ortonormált Slater-determinánsokkal foglalkozunk, ezért nem jelenik meg az átfedési mátrix az egyenletben. A  $\mathbf{H}$  (CI-mátrix) nem más, mint a Hamilton-operátornak a Slater-determinánsok bázisában felírt mátrixa. Ennek a sajátvektorai a rendszer stacionárius alap- illetve gerjesztett állapotait leíró hullámfüggvényeknek a közelítését adják Slater-determinánsok alterében, sajátértékei pedig a megfelelő energia várható értékeket. Az összes sajátvektor és sajátérték meghatározásához diagonalizálni kell a  $\mathbf{H}$  mátrixot. Mivel a  $\mathbf{H}$  egy  $\binom{M}{N}^2$ -es mátrix, ez a feladat renkívül számítás- és memóriaigényes. Azonban általában nincs is szükség a teljes diagonalizálásra, mert a legtöbb kémiai változás leírásához az alapállapot és a néhány legalacsonyabb gerjesztett állapot meghatározása elegendő. Mi a továbbiakban az alapállapot meghatározására szorítkozunk. Az erre kidolgozott számos eljárás megemlítése helyett csak utalunk a [7, 11] könyvek megfelelő fejezeteire (ezekből sok egyéb részlet is megtudható a CI módszerrel kapcsolatban). E dolgozat szempontjából az a tétel lesz csupán fontos, hogy egy önadjungált mátrix Rayleigh-kvóciense a mátrix legkisebb sajátértékű sajátvektoránál minimális, a minimum értéke éppen a sajátérték [24]. Ily módon tehát az alapállapot sajátvektor és sajátérték meghatározása mátrixalgebrai műveletek helyett az energia minimumának megkeresésével is elvégezhető.

A Hamilton-operátor felcserélhető a spin-operátorokkal ( $S_z, S^2$ ) és a rendszer térbeli szimmetria-operátoraival, ha vannak ilyenek. Ha a vizsgált rendszer térbeli szimmetriával rendelkezik, akkor a Slater-determinánsokból olyan lineárkombinációkat képeznek, amelyek a szimmetriacsoport valamely irreducibilis reprezentációjának bázisvektorai (szimmetria-adaptált konfigurációk). Ezen új bázisfüggvényeken rövidebb lesz a sajátvektor sorfejtése. Hasonló okokból a Slater-determinánsokból spin ( $S^2$ )-sajátfüggvényeket is lehet képezni (spin-adaptált konfigurációk). Gyakran csak ezeket nevezik "konfigurációnak", de mi a Slater-determinánsokat fogjuk így hívni, mert a spin- és térszimmetria-adaptációval nem foglalkozunk.

Mivel a Slater-determinánsok altere igen nagy, a gyakorlatban ennek az alternek

csak egy részét használják fel a számolásban. Tipikus választások: a HF alapállapotú Slater-determináns és az ettől egy egyrészecskefüggvényben eltérő (egyszeresen gerjesztett) determinánsok altere ekkor a számítást "CI-singles"-nek hívják és úgy rövidítik, hogy CIS. Ha ehhez még a kétszeresen gerjesztett determinánsokat is hozzáveszik, akkor CISD számolásról beszélnek, és így tovább: CISDT, CISDTQ is használatos. Ezeket összefoglaló néven truncated (csonkított)-CI számolásoknak nevezik. Az ilyen számolások jellemzője a méretkonzisztencia-probléma. Az energiában emiatt jelentkező hiba csökkentésére léteznek módszerek (pl. Davidson-korrektúra [6, 4.6 fejezet], Pople-korrektúra [91], kvadratikus-CI módszer [23]). A korrekciók alkalmazása miatt azonban a számítási eljárás többé már nem tekinthető variációs módszernek. Megkülönböztetésül, ha a Slater-determinánsok által kifeszített teljes térben közelítjük a sajátvektort, akkor ezt full(teljes)-CI (FCI) módszernek nevezzük. A FCI módszer variációs módszer és alkalmazása esetén nem lép fel a méretkonzisztencia-probléma. Számunkra a későbbiekben csak a FCI módszer és az azzal kapható sajátérték és sajátfüggvény lesz érdekes.

Míg a HF alapállapotú Slater-determinánssal számított energia-várható érték az egzakt energia egy-determináns hullámfüggvénnyel elérhető legjobb közelítését adja az adott bázisban, a FCI alapállapot az összes Slater-determináns alterében a legjobb közelítés. Ezért általában azt várhatjuk hogy az alapállapotú Slater-determináns nagy súllyal szerepel az alapállapotú FCI hullámfüggvényben, így egy iteratív eljárás során alkalmas kiindulópontként szolgálhat.

## 2.9 Sűrűségmátrixok

A hullámfüggvény sokkal több információt tartalmaz, mint amennyi az egy- és kételektron-operátorok várható értékének kiszámolásához szükséges. Legfeljebb kételektron-kölcsönhatásokat tartalmazó Hamilton-operátor esetén egy kvantummechanikai rendszer leírásához szükséges minden információ benne foglaltatik a másodrendű redukált sűrűségmátrixban.

A sűrűségmátrix egy  $N$ -elektron-térbeli integráloperátor (projektor) magfüggvénye:

$$\Gamma(1, 2, \dots, N | 1', 2', \dots, N') = \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2', \dots, N'). \quad (2.30)$$

A redukált sűrűségmátrixok ennek részleges integrálásával állnak elő:

$$\Gamma^p(1, 2, \dots, p | 1', 2', \dots, p') =$$

$$\int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2', \dots, p', p+1, \dots, N) d(p+1) \dots dN, \quad (2.31)$$

ezeket  $p$ -edrendű redukált sűrűségmátrixoknak nevezzük. A másodrendű redukált sűrűségmátrixot 2-mátrixként is emlegetjük. A redukált sűrűségmátrixok nem projektorok. [14, 36, 41] Említést érdemel a sűrűségmátrix-formalizmussal kapcsolatos szóhasználat hagyományos következetlensége. A (2.30) és (2.31) formulák által definiált matematikai objektumok valójában integráloperátorok. Ezért a (redukált) sűrűségoperátor elnevezés indokoltabbnak tűnik. Különösen akkor szembetűnő ez, amikor ezen operátorok egy bázisban felírt mátrixáról szeretnénk beszélni. Ilyenkor kényszerűen kell ügyelnünk a "mátrix mátrixa" szókapcsolat elkerülésére. E dolgozatban megmaradunk a hagyománynál, majd a szövegösszefüggésből fog kiderülni, hogy éppen az operátorra vagy annak mátrixára gondolunk.

A sűrűségmátrixok egyik fontos alkalmazása operátorok várható értékének számolása. Az  $o^1$  egyelektron-operátor várható értéke megadható az elsőrendű redukált sűrűségmátrixszal:

$$\langle \Psi | o^1 | \Psi \rangle = N \text{Tr} \{ o^1 \Gamma^1 \}. \quad (2.32)$$

A kételektron-operátorokra analóg módon a

$$\langle \Psi | o^2 | \Psi \rangle = \binom{N}{2} \text{Tr} \{ o^2 \Gamma^2 \}. \quad (2.33)$$

formula érvényes. A rendszer energiájának kiszámításához elegendő tehát a másodrendű redukált sűrűségmátrix ismerete.

## 2.10 A sűrűségfukcionál elmélet

Megemlítjük a sűrűségfukcionál elméletet (density functional theory, DFT), amely az energiát nem a hullámfüggvény, hanem az elektronsűrűség fukcionáljának tekinti és a variációs elv alapján határozza meg. Ez az elmélet a Hohenberg-Kohn tételre épül (P.Hohenberg, W.Kohn 1964, [36, 37]). A tétel szerint a molekula alapállapotú egyelektron-sűrűségéhez egyértelműen hozzárendelhető az alapállapotú hullámfüggvény, így az egyelektronsűrűség az az alapvető mennyiség, melynek segítségével az alapállapot valamennyi tulajdonsága jellemezhető [12]. Mivel az elektronsűrűségnek csak három változója van, ezért sokkal kevesebb számítási munkát

igényel az eljárás, ráadásul a korrelációt is tartalmazza. Azonban a kicserélődési-korrelációs funkcionál nem ismert, ezért egzaktul nem alkalmazható az eljárás, közelítő funkcionálokot kell használni. Napjaink kvantumkémiai gyakorlatában széles körben használatosak a DFT módszerek és az azokra épülő hibrid eljárások [16, 17, 40]. A sűrűségfunkcionálméletet nemrégén gerjesztett állapotokra is kiterjesztették [15].

## 2.11 Az N-reprezentálhatósági probléma

A másodrendű redukált sűrűségmátrix a legegyszerűbb matematikai eszköz molekulák elektronszerkezetének tárgyalására, amely tartalmazza az elektronkorrelációt. Általában lényegesen kevesebb eleme van, mint a FCI hullámfüggvény paramétereinek a száma. Kézenfekvő, hogy az energiát hatékonyabban lehetne minimalizálni, ha a 2-mátrix elemeit tekintenénk variációs paraméternek. Azonban kiderült, hogy nem minden, egy adott véges bázisra vonatkozóan felírt mátrix tekinthető sűrűségmátrixnak. Azaz, nem mindegyik adható meg egy  $\Psi$  hullámfüggvény úgy, hogy a (2.31) definíciót  $p = 2$  esetre alkalmazva, az adott bázisban feírva a kívánt mátrixhoz jussunk. Amely mátrixhoz létezik hullámfüggvény (N-elektron függvény), arra azt mondjuk, hogy N-előállítható (N-reprezentálható). Tehát a mátrixelemek szabad variálásával hamis mátrixok állnak elő, és ez azért jelent nagy gondot, mert ezek a hamis mátrixok alacsonyabb energiaértékeket adhatnak, mint az egzakt energia. A problémát meg lehetne oldani feltételes minimumkereséssel. Olyan feltételeket kellene kiszabni a mátrixokra, hogy a minimalizálás során csak N-reprezentálható mátrixok állhassanak elő. Más szóval, egy tetszőleges mátrixról el kellene tudnunk dönteni egyértelműen, hogy N-reprezentálható vagy sem. Vagy azt kellene tudnunk biztosítani, szintén matematikai feltételek alkalmazásával, hogy egy N-reprezentálható mátrixból kiindulva az elemek variációja során megőrződjön az N-reprezentálhatóság. Ilyen matematikai feltételeket még nem sikerült megfogalmazni. Ez az N-reprezentálhatósági probléma. [2]

Mindenképp szót érdemel az a tény, hogy az egyelektron sűrűségmátrixok esetén ismerjük a szükséges és elégséges feltételeit az N-előállíthatóságnak. A  $\rho(1) = \text{Tr}\{\Gamma^1\}$  egyelektron sűrűségre teljesülnie kell a következőknek [74, 12]:

$$\begin{aligned}\rho(1) &\geq 0 \\ \int \rho(1)d1 &= N\end{aligned}$$

$$\int |\nabla \rho(1)^{\frac{1}{2}}|^2 d1 < \infty . \quad (2.34)$$

A másodredű redukált sűrűségmátrixra vonatkozó N-reprezentálhatósági feltételt elvileg meg tudjuk ugyan adni, de a gyakorlatban is alkalmazható módon ezt nem sikerült megfogalmazni. A 2-mátrixnak az alábbi feltételt kell kielégítenie:

$$\sum_{i,j;k,l} K_{i,j;k,l}^{\nu} \Gamma_{i,j;k,l}^2 \geq E^{\nu} \quad \forall \nu, \quad (2.35)$$

ahol  $\{K^{\nu}\}$  az összes lehetséges redukált Hamilton-operátor halmaza,  $\{E^{\nu}\}$  pedig a  $K^{\nu}$  operátorral jellemzett rendszer alapállapot energiáját jelenti. Vagyis egy N-reprezentálható 2-mátrixszal számolt várható érték bármilyen  $K$  esetén nagyobb vagy egyenlő az alapállapot energiánál [35] [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80].

## 2.12 A kontrahált Schrödinger-egyenlet

A kontrahált Schrödinger-egyenletet (contracted Schrödinger-equation, CSE) H. Nakatsui származtatta a Schrödinger-egyenletből (1976), [48]) az n-edrendű sűrűségmátrixokra (n-DE). Ezek az egyenletek lehetőséget adnak a redukált sűrűségmátrixok közvetlen, nem a variációs elven alapuló meghatározására. Az egyenletek többféle rendűségű sűrűségmátrixot tartalmaznak. Az egzakt megoldáshoz szükséges, sűrűségmátrixok közötti összefüggések még nem ismertek. Az eredményül kapott másodredű redukált sűrűségmátrix nem N-reprezentálható, de jó közelítéssel kielégít bizonyos feltételeket [35, H.Nakatsui]. A témában folyó igen intenzív kutatómunka (C.Valdemoro, D.A.Maziotti) ellenére az eljárást nem sikerült egzakttá tenni [50, 55, 93, 94, 95].

## 2.13 A minimumkeresésről

A teljesség kedvéért áttekintjük még a minimumkereséssel, mint matematikai feladattal kapcsolatos alapfogalmakat, különös tekintettel az általam használt eljárásra. A minimumkeresés alatt a következőt értjük. Legyen adott egy

$$f(x) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$$

függvény ( $\mathbb{R}$  a valós számok halmaza, és  $x, s \in \mathbb{R}^n$ ). Keressük azt az  $x_0$  vektort, amire teljesül, hogy

$$\min_x f(x) = f(x_0) .$$

Egy függvény minimumában a függvény gradiense ( $\nabla f$ ) eltűnik, a második derivált tenzora (Hess-mátrix) pedig pozitív (szemi)definit. A minimumkereső eljárásokat osztályozhatjuk aszerint, hogy milyen információt használnak fel. Eszerint ismerünk csak függvényértékre támaszkodó (pl. Monte-Carlo módszer, véletlen séta algoritmus, rácsmenti keresés stb.), függvényértéket és gradienst felhasználó (pl. legmerekkebb lejtő, konjugált gradiens módszerek), valamint a függvényértéket, gradienst és a Hess-mátrixot (vagy másodrendű információkat) is felhasználó (pl. Newton- és kvázi-Newton típusú) eljárásokat. Mi csak az utóbbiakkal foglalkozunk a továbbiakban.

A Newton- és kvázi-Newton típusú algoritmusok a függvény kvadratikus modelljén alapulnak, tehát az alábbi alakban közelítik:

$$f(x + s) \approx f(x) + \nabla f(x) \cdot s + \frac{1}{2} s G s .$$

Itt  $G$  a második deriváltat jelöli. A függvényt minimalizáló vektort a

$$\nabla f(x + s) = 0$$

egyenletrendszer megoldásával állítják elő. A modellt definiáló egyenlet jobb oldalának gradiensét behelyettesítve a fenti egyenletbe ezt kapjuk:

$$-G^{-1} \nabla f(x) = s .$$

Vagyis a kvadratikus függvény minimumába mutató vektort egy lépésben ki tudjuk számítani első és második deriváltjának ismeretében. Ha nem kvadratikus a függvény, akkor ezen formulán alapuló iteratív eljárással is lehet keresni a minimumát (Newton-módszerek). Azonban sokváltozós függvények esetében a Hess-mátrix kiszámolása és a vele végzett műveletek igen sok számolási munkát igényelnek. A kvázi-Newton típusú módszerek csak a gradiens ismeretét kívánják meg, a Hess-mátrixot (illetve inverzét) pedig valamilyen módon közelítik, a számolás során pedig javítják. Az eljárás lényege, hogy adott  $x_k$  pontban a gradiens és a Hess-mátrix inverze közelítésének ( $H$ ) felhasználásával meghatároznak egy vektort ( $u$ ), majd megkeresik az  $f(x_k + \alpha u)$  függvény  $\alpha$  szerinti minimumát (lineáris keresés), ez lesz az  $x_{k+1}$ . Végül a  $H$  mátrixot is megváltoztatják adott ("korrekciós") formula szerint. A leghatékonyabb korrekciós formulák egyike az ún. BFGS-formula (Broyden-Fletcher-Goldfárb-Shanno után) [31, 32, 33, 34]:

$$H_{k+1} = H_k + \left(1 + \frac{\gamma_k^T H_k \gamma_k}{\delta_k^T \gamma_k}\right) \frac{\delta_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k} - \frac{\delta_k (\gamma_k^T H_k) + (H_k \gamma_k) \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k} , \quad (2.36)$$

ahol

$$\begin{aligned}\delta_k &= x_{k+1} - x_k \\ \gamma_k &= \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k).\end{aligned}$$

Megemlítjük, hogy ez az eljárás kvadratikus függvényen legfeljebb  $n+1$  lépésben találja meg a minimumot. Ha nem kvadratikus a függvény akkor természetesen ennél több lépés várható általános esetben. A kvázi-Newton módszerek általános tulajdonsága, hogy lokális minimumokat találnak meg.



### 3. Fejezet

## N-reprezentálható sűrűségmátrixok előállítása

Ebben a fejezetben bemutatjuk azt a módszert, amelyet N-reprezentálható sűrűségmátrixok előállítására fejlesztettünk ki. Származtatjuk a FCI hullámfüggvény másodredű redukált sűrűségmátrixának geminálbázisban felírt alakját. Olyan mátrixot adunk meg, amely a sűrűségmátrix szerkezetét meghatározza (szerkezeti mátrix), megmutatjuk néhány tulajdonságát. A szerkezeti mátrix elemeit olyan alakba írjuk, amely lehetővé teszi a sűrűségmátrix elemeinek hatékony kiszámítását. Ismertetjük a sűrűségmátrix előállítására szolgáló algoritmust, amely egyúttal lényegében az energia gradiensének komponenseit is szolgáltatja. [97, 104]

### 3.1 A másodredű redukált sűrűségmátrix

Induljunk ki egy  $\{\psi_i\}_{i=1\dots M}$  ortonormált egyrészecskebázisból. Mint említettük, a bázisfüggvényeket gyakran HF-SCF módszerrel kapjuk meg, ez azonban nem szükséges, csupán az ortonormáltságot követeljük meg. Az ezekből felépíthető Slater-determinánsok  $(\Phi_\alpha)$  által kifeszített  $\mu$  dimenziós alterében az egzakt hullámfüggvényt FCI típusú függvénnyel közelítjük:

$$\Psi = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{\alpha} \Phi_{\alpha}, \quad \mu = \binom{M}{N}. \quad (3.1)$$

A másodredű redukált sűrűségmátrix definíciója az (2.31) formulából származtatható:

$$\Gamma^{(2)}(1, 2; 1', 2') = \int \Psi(1, 2, 3, \dots, N) \Psi^*(1', 2', 3, \dots, N) d3 \dots dN. \quad (3.2)$$

Ebbe behelyettesítjük a hullámfüggvény alakját:

$$\Gamma^{(2)}(1, 2; 1', 2') = \int \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{\alpha} \Phi_{\alpha} \sum_{\beta=1}^{\mu} c_{\beta}^* \Phi_{\beta}^* d3 \dots dN. \quad (3.3)$$

A további átalakításhoz fejtsük ki a determinánsokat az első két soruk szerint, ún. Laplace-kifejtéssel:

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha}(1, \dots, N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_{\alpha_1}(1), \dots, \psi_{\alpha_N}(N)\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{i,j:i < j\} \subset I_{\alpha}} {}^{\alpha}g_{i,j}(1, 2) {}^{\alpha}g_{i,j}^+(3, \dots, N), \end{aligned} \quad (3.4)$$

ahol

$${}^{\alpha}g_{i,j}(1, 2) = \psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1) \quad i, j \in I_{\alpha} \text{ és } i < j \quad (3.5)$$

anitszimmetrikus kételektron-függvény (geminál) és

$${}^{\alpha}g_{i,j}^+(3, \dots, N) = \det\{\psi_{\alpha'_1}(3), \psi_{\alpha'_2}(4), \dots, \psi_{\alpha'_{N-2}}(N)\} \quad (3.6)$$

a  $g_{i,j}$ -hez tartozó adjungált geminál, azaz a  $\Phi_{\alpha}$  determináns-hullámfüggvény első két sorának valamint  $i$ . és  $j$ . oszlopának kihúzásával adódó aldetermináns (szintén függvény). Az adjungált geminál maga is rendezett determináns, az  $\alpha'_j$  számok az  $I_{\alpha} \setminus \{i, j\}$  halmaz elemei. A fenti (3.4) Laplace-kifejtésben az  $i, j$  index-párok befutják az  $I_{\alpha}$  halmaz minden kételemű részhalmazát. Mindezt behelyettesítve a (3.3) formulába, az összegzések átrendezése után a másodredű redukált sűrűségmátrixra az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\Gamma^{(2)}(1, 2; 1', 2') = \sum_{i < j, k < l}^M g_{i,j}(1, 2) \Theta_{i,j;k,l} g_{k,l}^*(1', 2'), \quad (3.7)$$

ahol

$$\Theta_{i,j;k,l} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\mu} c_{\alpha} c_{\beta}^* \int {}^{\alpha}g_{i,j}^+(3, \dots, N) {}^{\beta}g_{k,l}^{+*}(3, \dots, N) d3 \dots dN \quad (3.8)$$

nem más, mint a másodredű redukált sűrűségmátrix geminál bázisban. Látszik, hogy a  $\Theta$  kifejezésében az adjungált geminálak ortogonalitása miatt az integrál számértéke  $\pm(N-2)!$  vagy 0 lehet. Célszerűnek láttuk bevezetni az alábbi szerkezeti mátrixot:

$$V_{\alpha, \beta}^{i,j;k,l} = \frac{1}{(N-2)!} \int {}^{\alpha}g_{i,j}^+(3, \dots, N) {}^{\beta}g_{k,l}^{+*}(3, \dots, N) d3 \dots dN. \quad (3.9)$$

Ebben a képletben az  $V$  indexei bármilyen értéket felvehetnek. Abban az esetben, amikor  $\{i, j\} \subset I_{\alpha}$  vagy a  $\{k, l\} \subset I_{\beta}$  feltételek valamelyike nem teljesül, a kijelölt

matematikai művelet értelmét veszíti, de ekkor a  $V_{\alpha,\beta}^{i,j;k,l}$  értékét nullának definiáljuk. A 2-mátrix ezzel egyszerűbben adható meg:

$$\Theta_{i,j;k,l}(c) = \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\mu} c_{\alpha} c_{\beta}^* V_{\alpha,\beta}^{i,j;k,l} = \frac{(N-2)!}{N!} \text{Tr}\{C V^{i,j;k,l}\}, \quad (3.10)$$

ahol  $C_{\alpha,\beta} = c_{\alpha} c_{\beta}^*$ . Eddigi formuláinkban figyelembe vettük, hogy a hullámfüggvény általában komplex. Azonban az energia-várható érték számításakor a fázis lényegtelen, ezért a tárgyalás általánosságának megsértése nélkül valósnak tekinthetjük a hullámfüggvényt. A dolgozat hátralevő részében tehát valósnak tekintjük mind az egyrészecske-függvényeket s velük együtt a Slater-determinánsokat is, mind a konfigurációs együtthatókat. Ezzel elkerüljük a formalizmus felesleges bonyolítását.

## 3.2 A szerkezeti mátrix tulajdonságai

A szerkezeti mátrix nevét onnan kapta, hogy csak az elektronok és a bázisfüggvények számától függ, valamint attól a feltételezéstől, hogy ortonormáltak az egyrészecskefüggvények, valamint a determinánsok antiszimmetriájától. (Megjegyezzük, hogy bozonrendszerekre is lehet analóg módon szerkezeti mátrixot definiálni, ahol a hullámfüggvény nem antiszimmetrikus, de ezzel a kérdéssel itt nem foglalkozunk, csak elektronrendszerek tárgyalására szorítkozunk.) Szerkezeti mátrixunk tehát független nemcsak az egyrészecskefüggvények alakjától, hanem a rendszertől is. A mátrix elemei háromfajta számértéket vehetnek fel:  $\pm 1$  és  $0$ .

Vizsgáljuk meg a mátrix méretét! A geminálokat rendezett indexekkel állítottuk elő, azaz mindig  $i < j$  illetve  $k < l$ . A geminálok száma annyi, ahányféleképpen ki tudunk választani  $M$  elemből kettőt, azaz  $\binom{M}{2}$ . A mátrix elemeinek száma tehát

$$\binom{M}{N}^2 \binom{M}{2}^2.$$

Ez igen nagy szám lehet viszonylag kis rendszerekre is. Például  $N = 5$  és  $M = 10$  esetén  $6\,350\,400$ ,  $N = 10$ ,  $M = 20$  esetén már kb.  $6.91 \cdot 10^{13}$ . Azonban látni fogjuk, hogy ez nem okoz problémát, mert csak kevés mátrixelemet kell kiszámolni, és még azokat sem muszáj tárolni, mert létezik olyan algoritmus, amivel gyorsan kiszámolhatók.

Jellemző, hogy a  $V$  mátrixnak kevés nem nulla eleme van. Rögzítsük az  $i, j, k, l$  indexhalmaz elemeit úgy, hogy mind különböző legyen, majd vizsgáljuk meg, hogy az ehhez tartozó  $\alpha, \beta$  indexű elemek közül mennyi tér el nullától. Annyi, ahány adjungált

aldeterminánst tudunk készíteni a  $\psi_i, \psi_j, \psi_k, \psi_l$  egyrészecskefüggvények kihagyásával, ezek száma éppen  $\binom{M-4}{N-2}$ . Ilyen index-kombináció  $6 \cdot \binom{M}{4}$  van. Abban az esetben, ha a négy index közül kettő megegyezik, pl.  $i = k$ , vagy  $i = l$  stb.,- ezeket összefoglalóan  $i, j, j, l$ -típusú kombinációknak nevezzük- a nem nulla mátrixelemek száma  $\binom{M-3}{N-2}$  és ilyen kombinációból  $2 \cdot \binom{M}{3}$  van. Végül a fentiekkel analóg beszédmód szerint az  $i, j; i, j$  indexkombinációkból  $\binom{M}{2}$  van, és mindegyikhez  $\binom{M-2}{N-2}$  nem nulla elem tartozik. Látható, hogy a  $V$  ritka mátrix, tehát elemeinek nagy része nulla.

A mátrixon belül a  $\pm 1$  elemek elhelyezkedéséről is tehetünk kijelentéseket. A legfontosabb megállapítás a sűrűségmátrix szimmetrikus voltából következik:

$$V_{\alpha, \beta}^{i, j; k, l} = V_{\beta, \alpha}^{k, l; i, j}. \quad (3.11)$$

A (3.9) egyenletből adódik, hogy:

$$V_{\alpha, \beta}^{i, j; k, l} \neq 0 \Rightarrow V_{\beta, \alpha}^{i, j; k, l} = 0. \quad (3.12)$$

Továbbá igazak még az alábbiak:

$$\begin{aligned} V_{\alpha, \alpha}^{i, j; i, k, l} &= 0, \\ V_{\alpha, \alpha}^{i, j; i, j, l} &= 0, \\ V_{\alpha, \alpha}^{i, j; i, i, j} &= 1 \text{ vagy } 0, \\ V_{\alpha, \beta}^{i, j; i, i, j} &= 0. \end{aligned}$$

Számos további szabályszerűség is felismerhető a nemeltűnő mátrixelemek elhelyezkedésében és az almátrixok egymáshoz való viszonyában [104].

### 3.3 A szerkezeti mátrix elemei

Az eddig felvázolt formalizmus sajátossága, hogy nagy szerep jut benne a  $V$  szerkezeti mátrixnak. Ezért alapvető kérdés, hogy milyen módon tudjuk előállítani és felhasználni ennek mátrixelemeit. [97]

Mindegyik antiszimmetrizált szorzat-függvényhez kölcsönösen egyértelműen hozzárendelünk egy számot. Korábban láttuk, hogy minden  $\Phi_\alpha$  Slater-determinánst a hozzá tartozó  $I_\alpha = \{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$  indexhalmazzal azonosíthatunk, amely a determinánst felépítő egyrészecske-függvények indexeit tartalmazza. Ehhez a konfigurációhoz rendeljük hozzá egy  $m_\alpha$  számot a következőképpen:

$$m_\alpha = \sum_{i=1}^N 2^{\alpha_i}. \quad (3.13)$$

Ezen számok kettes számrendszerbeli alakja legfeljebb  $M$  jegyű és pontosan  $N$  helyiérték 1, a többi 0. Analóg definícióval számokat rendelhetünk a geminálokhoz  $(m_{ij})$  és az adjungált geminálokhoz  $(m_{ij}^\alpha)$  is. Ezeknek a kettes számrendszerbeli alakja szintén legfeljebb  $M$  jegyű szám, de nem  $N$ , hanem pontosan kettő illetve  $N - 2$  nem nulla helyiértékkel. A determinánsokhoz, geminálokhoz és adjungált geminálokhoz ilyen módon hozzárendelt számok mind különbözőek, a hozzárendelés kölcsönösen egyértelmű. Továbbá érvényes közöttük az alábbi összefüggés:

$$m_{ij}^\alpha = m_\alpha - m_{ij}. \quad (3.14)$$

Látható, hogy a  $V_{\alpha,\beta}^{i,j;k,l}$  nulla vagy nem nulla volta az integrandusban szereplő adjungált geminálok ortogonalitásán múlik. Mivel az egyrészecke-függvények ortonormáltsága miatt az ezekből képzett  $N - 2$ -es determinánsok ortogonálisak egymásra, az integrál csak akkor nem nulla, ha  ${}^\alpha g_{i,j}^+ = \pm {}^\beta g_{k,l}^+$ , vagyis az előjeltől eltekintve azonosak. Más szavakkal, a  $\Phi_\alpha$  és a  $\Phi_\beta$  determinánsokat jellemző  $I_\alpha$  és  $I_\beta$  indexhalmazok  $N - 2$  eleme megegyezik, csak az egyikben levő  $i, j$  helyett  $k, l$  szerepel a másikban. A két indexhalmaz viszonya egymáshoz:

$$I_\beta = (I_\alpha \setminus \{i, j\}) \cup \{k, l\}. \quad (3.15)$$

Az  $i, j$  és  $k, l$  általában különböző egymástól, de lehet részben vagy teljesen azonos is.

Készítsük el az  $m_\alpha$  és  $m_{ij}$  számokat és tároljuk őket egy-egy vektorban. Adott  $V_{\alpha,\beta}^{i,j;k,l}$  mátrixelem nulla, ha

$$m_\alpha - m_{ij} \neq m_\beta - m_{kl}. \quad (3.16)$$

Ha egyenlőek, akkor még nem biztos, hogy a mátrixelem nem nulla, mert előfordulhat az is, hogy  $\{i, j\} \notin I_\alpha$  és  $\{k, l\} \notin I_\beta$ , és az (3.16) egyenlőség teljesül. Ezt a hamis esetet tehát ki kell és lehet az algoritmus megfelelő szervezésével szűrni. Végül, ha a mátrixelem valóban nem nulla, akkor meg kell adni az előjelét, ami nem más, mint az adjungált geminálok előjelének szorzata. Az adjungált geminálok előjelét a szokásos definíció szerint határozzuk meg. Ha egy determinánsból "kihúzzuk" az  $s_1, s_2 \dots$  számú sorokat és az  $o_1, o_2 \dots$  számú oszlopokat, akkor a keletkező minor előjele:  $-1^{s_1+s_2+\dots+o_1+o_2+\dots}$ . Esetünkben, mint emlékszünk, az első két sor szerinti kifejtésről van szó, így  $s_1 = 1, s_2 = 2$  mindig. Az oszlopok sorszáma már komolyabb gondot okoz. Meg kellene adni ugyanis, hogy pl. az  $i$  index az  $I_\alpha$  indexhalmaz elemei közt

nagyság szerint hanyadik. Azonban mi csak az  $m_\alpha$  számot jegyeztük meg, az index-halmazt nem. Természetesen ez is kideríthető, ha az  $m_\alpha$  bináris alakját vizsgáljuk. E rövid áttekintés is megmutatja ennek a módszernek az előnyeit és hátrányait. Előnye, hogy a  $V$  mátrix nem nulla elemei gyorsan kiszűrhetők, valamint a nem nulla elemek számolását bitműveletekkel meg lehet oldani. Hátránya, hogy az egész típusú változók értelmezési tartományát hamar kimerítik az  $m_\alpha$  számok, ami miatt nehézkes az implementálása. A nem nulla mátrixelemek tárolása nagy memóriát igényel, az újraszámoláshoz viszont elegendően gyorsan futó kódot nehéz készíteni.

Előállíthatók azonban a  $V$  mátrix nem nulla elemei ennél hatékonyabban is, amely nagyon előnyös lesz speciálisan az elektronkorrelációs probléma tárgyalása során. Ne feledjük el, hogy amikor konkrét fizikai problémákat vizsgálunk, számunkra a másodredű redukált sűrűségmátrix kiszámítása az elsődleges fontosságú, hiszen ezzel minden szükséges mennyiség megadható. Visszatérünk egészen a másodredű redukált sűrűségmátrix (3.8) kifejezéséhez. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért itt megismételjük (de valós esetre szorítkozva):

$$\begin{aligned}\Theta_{i,j;k,l} &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\mu} c_\alpha c_\beta \int \alpha g_{i,j}^+(3, \dots, N) \beta g_{k,l}^+(3, \dots, N) d3 \dots dN = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha,\beta=1}^{\mu} \int c_\alpha \alpha g_{i,j}^+(3, \dots, N) c_\beta \beta g_{k,l}^+(3, \dots, N) d3 \dots dN\end{aligned}\quad (3.17)$$

Ez az egyszerű átrendezés azt sugallja, hogy a másodredű redukált sűrűségmátrix egy eleme úgy is felfogható, mint az adjungált geminálok által kifeszített vektortér két vektorának skalárszorzata. Most átírjuk a kifejezést úgy, hogy az adjungált geminálokra legyen benne összegzés. Lássuk el sorszámmal az adjungált geminálokat 1-től  $\binom{M}{N-2}$ -ig. Valójában az "adjungált geminál" megnevezést a geminálokkal és a Slater-determinánsokkal fennálló összefüggés diktálja, azonban ezek önmagukban is értelmezhető determináns-függvények ( $N-2$  elektron függvények), halmazukat így jelöljük:  $\{g_\lambda^+\}$ ,  $\lambda = 1, \dots, \binom{M}{N-2}$ , valamint a  $g_\lambda^+$  determináns-függvényt felépítő egyrészecske-függvények indexeinek halmazát így:  $I_\lambda$ . A geminálokat is ellátjuk sorszámmal:  $\{g_\kappa\}$ ,  $\kappa = 1, \dots, \binom{M}{2}$ , illetve az adott geminált felépítő egyrészecskepályák indexeinek halmaza:  $I_\kappa$ . Ezek a számozások tetszőlegesek, csak a beszédmód egyszerűsítését szolgálják. Az  $N$ -,  $N-2$ -, és  $2$ -elektron-függvények halmazaiból véve egy-egy elemet index-hármasokat választhatunk ki:  $\{\alpha, \lambda, \kappa\}$ . Vegyük észre a következőt. Azokat az indexhármasokat, amelyekre érvényes a

$$I_\alpha \setminus I_\kappa = I_\lambda \quad (3.18)$$

összefüggés, bármely két eleme meghatározza. Ha ismert  $I_\alpha$  és  $I_\kappa$ , akkor a megfelelő halmazművelettel megkapható  $I_\lambda$  és ebből  $\lambda$  is. Más szavakkal, most azt az egyszerű ténnyt igyekszünk formálisan leírni, hogy egy determinánsban egy geminálhoz egy és csakis egy adjungált geminál tartozik. Ugyanakkor az is igaz, hogy egy geminálnak egy bizonyos  $N - 2$  elektron függvény csak egy determinánsban lehet az adjungáltja (vagy egyben sem). Vagyis, ha ismerjük a  $\{\kappa, \lambda\}$  párost, akkor meg tudjuk mondani az  $\alpha$ -t, vagy azt, hogy nincs ilyen  $\alpha$ . Ezt az összefüggést a jelölésben így juttatjuk kifejezésre:  $\alpha(\kappa, \lambda)$ , vagy  $\alpha(i, j; \lambda)$ , ahol  $\kappa = \{i, j\}$ . Annak érdekében, hogy teljesen következetes legyen a jelölés, a  $c$  vektort bővítsük egy  $c_0 = 0$  elemmel, az  $\alpha(i, j; \lambda)$  pedig legyen 0 akkor, ha az  $I_\lambda \cup \{i, j\}$  indexhalmaz elemei nem mind különbözőek (vagyis az adott geminálhoz nem létezik olyan determináns, amiben a  $g_\lambda^+$  az adjungáltja lenne). Azt is meg tudjuk mondani az indexhalmazokból, hogy a  $g_\lambda^+$  aldeterminánsnak mi lesz az előjele a  $\Phi_\alpha$  Slater-determinánsban. Ezt az előjelet fejezze ki az  $\omega(\kappa, \lambda)$  illetve  $\omega(i, j; \lambda)$  függvény.

A (3.17) egyenlőség második feléből kiindulva az indexek fent említett összefüggését kihasználva további átalakításokat végzünk:

$$\begin{aligned}
 \Theta_{i,j;k,l} &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\mu} \int c_\alpha^\alpha g_{i,j}^+(3, \dots, N) c_\beta^\beta g_{k,l}^+(3, \dots, N) d3 \dots dN \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\lambda, \lambda'} \int \underbrace{c_{\alpha(i,j;\lambda)} \omega(i, j; \lambda)}_{D_\lambda^{ij}} g_\lambda^+(3, \dots, N) \cdot \\
 &\quad \cdot \underbrace{c_{\beta(k,l;\lambda')} \omega(k, l; \lambda')}_{D_{\lambda'}^{kl}} g_{\lambda'}^+(3, \dots, N) d3 \dots dN \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\lambda, \lambda'} D_\lambda^{ij} D_{\lambda'}^{kl} \int \underbrace{g_\lambda^+(3, \dots, N) g_{\lambda'}^+(3, \dots, N)}_{\delta_{\lambda, \lambda'} \cdot (N-2)!} d3 \dots dN \\
 &= \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{\lambda} D_\lambda^{i,j} D_\lambda^{k,l}.
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Az átalakítás lényege, hogy az  $\alpha, \beta$  indexek szerinti kettős összegzésről áttértünk a  $\lambda, \lambda'$  indexpár szerinti összegzésre, majd vektor skalárszorzat alakra hoztuk a kifejezést. A  $\lambda, \lambda'$  indexpár szerinti összeg sokkal kevesebb tagú, mint az  $\alpha, \beta$  szerinti, de csak olyan tagokat hagytunk el, amelyek nullák. A másodredű redukált sűrűségmátrix mátrixelemeit tehát tenzorok trace-skalárszorzata helyett vektorok skalárszorzata alakjában sikerült megadni. Ezzel a  $V$  mátrixban tárolt információt az

energia vérható érték kiszámítása szempontjából előnyösebb alakban reprezentáltuk. A fenti formulában  $D$  betűvel jelöltük az  $N - 2$  -es determinánsok bázisán értelmezett alábbi vektorokat:

$$D^{i,j} : D_{\lambda}^{i,j} = c_{\alpha(i,j;\lambda)} \omega(i, j; \lambda). \quad (3.20)$$

Ezzel a jelöléssel a sűrűségmátrix elemei így adhatók meg:

$$\Theta_{i,j;k,l} = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\lambda=1}^{\nu} D_{\lambda}^{i,j} D_{\lambda}^{k,l}, \quad (3.21)$$

ahol

$$\nu = \binom{M-2}{N}.$$

A fenti formalizmus előnye a számítások végrehajtása során mutatkozik meg. A (3.10) egyenlet a  $\Theta_{i,j;k,l}$  mátrixelemek kiszámításához megkívánja, hogy minden  $i, j, k, l$  indexhez kiszámoljuk a  $V$  mátrix elemeit. Azonban az ott szereplő összeg tagjai a (3.18) összefüggés alapján a következőképpen írhatók:

$$c_{\alpha} c_{\beta} V_{i,j;k,l}^{\alpha,\beta} = D_{\lambda}^{i,j} D_{\lambda}^{k,l} \quad \text{úgy, hogy } \alpha = \alpha(i, j; \lambda), \beta = \beta(k, l; \lambda). \quad (3.22)$$

Vagyis, a másodredű redukált sűrűségmátrix elemeinek kiszámolásához minden információ megtalálható a  $D^{i,j}$  vektorokban. Ez  $\binom{M}{2}$  darab,  $\binom{M}{N-2}$  dimenziós vektort jelent, melyeknek sok komponense még mindig nulla. A vektorok annyi adatot jelentenek, mint amennyi a  $V$  mátrix  $i, j; i, j$  indexű elemeinek (tehát csupán a  $\Theta$  diagonális elemeihez szükséges rész) összessége.

Fontos kérdés még számítástechnikai szempontból, hogy a  $D^{i,j}$  vektorokat, illetve az előállításukhoz szükséges mintázatokat a számolás során mindig újra előállítjuk, vagy tároljuk. Világos, hogy a tárolás és beolvasás jelentősen gyorsítja a számítás elvégzését. Ugyanakkor egy bizonyos határon túl (ami nem más, mint a számítógép memóriája) nem valósítható meg a tárolás. Ebben az esetben úgy kell eljárunk, hogy újraszámoljuk a  $D^{i,j}$  vektorokat, amikor szükség van rájuk. Ez nem jelent problémát, mert erre a feladatra megfelelő gyorsaságú algoritmust és kódot lehet készíteni. Természetesen ennek az eljárásnak a gépidő mégiscsak határt szab, azonban egyre gyorsabb processzorok alkalmazásával, illetve párhuzamosításukkal a számítások határai jelentős mértékben kitágíthatók.



### 3.4 A sűrűségmátrix elemeinek kiszámítása

Az alábbiakban leírom azt az algoritmust, amelyet kifejlesztettem a sűrűségmátrix elemeinek kiszámítására, egyben az energia gradiensének kiszámítására is. Az alábbi sémában a STEPD, STEPG, STD1, STD2 egész számok, az  $S(\binom{M}{2}, 2)$  pedig egy  $\binom{M}{2} \times 2$  méretű valós típusú tömb. A sűrűségmátrix elemeit a  $\Theta(\binom{M}{2}, \binom{M}{2})$  valós tömbben tároljuk. A  $\Theta_{i,j;k,l}$  négy indexéből úgy lett kettő, hogy a geminálokat sorszámmal láttuk el, így most az  $i, j$  indexpár egy számnak felel meg, hasonlóan a  $k, l$  is. Valójában a  $\Theta$  mátrixnak csak a felső triangulárisát állítjuk elő. A  $c(\binom{M}{N})$  a konfigurációs együtthatókat tartalmazó vektor,  $g(\binom{M}{N})$  pedig az  $F(c)$  függvény gradiense. Használni fogom az előző alfejezetben bevezetett jelöléseket.

1. START
2. inicializálás, STEPD=0, STEPG=0,  $\Theta$  minden eleme=0
3.  $I_\lambda$  léptetése, STEPD=STEPD+1
4.  $\{i, j\} = I_\kappa \subset \{1 \dots M\} \setminus I_\delta$  indexpár léptetése
5. STEPG= a  $g_{i,j}$  geminál sorszáma
6.  $S(\text{STEPG}, 1) = \alpha(i, j; \lambda)$
7.  $S(\text{STEPG}, 2) = \omega(i, j; \lambda)$
8. GOTO 4, mindaddig, amíg az összes indexpárt fel nem soroltuk
9. DO STD1=1,  $\binom{M}{2}$
10. DO STD2=STD1,  $\binom{M}{2}$
11.  $\Theta_{STD1, STD2} = \Theta_{STD1, STD2} +$   
 $c_{S(STD1, 1)} * S(STD1, 2) * c_{S(STD2, 1)} * S(STD2, 2)$
12.  $g_{S(STD1, 1)} = g_{S(STD1, 1)} + c_{S(STD2, 1)} * S(STD1, 2) * S(STD2, 2)$
13.  $g_{S(STD2, 1)} = g_{S(STD2, 1)} + c_{S(STD1, 1)} * S(STD1, 2) * S(STD2, 2)$
14. ENDDO STD2
15. ENDDO STD1

16. GOTO 3, minaddig, amíg az összes  $I_\lambda$  halmaz sorra nem került

17. END

A fenti algoritmus szavakban így foglalható össze. A (3.21) skalárszorzatokat számoljuk ki úgy, hogy a  $D^{ij}$  vektorok mindegyikének egyidejűleg csak a  $\lambda$ . elemét tároljuk. A  $D^{ij}$  vektorok elemei nem közvetlenül, hanem az  $S$  tömbben kódolva állnak elő, a következőképpen (l. 6. és 7. lépés):

$$D_{STEPD}^{STEPG} = c_{S(STEPG,1)} * S(STEPG, 2) . \quad (3.23)$$

Az algoritmus kikerüli a nulla elemeket, csak a  $D^{ij}$  nem nulla elemeit állítja elő. A 6. lépésben a sorszám hozzárendelése egy konfigurációhoz alkalmas számozás esetén megoldható egy  $M \times N$  méretű tömbben tárolt, az algoritmus során nem változtatott számok legfeljebb  $N$  tagú összegeként. Az  $I_\alpha$  indexhalmaztól függően kevesebb tagú is lehet ez az összeg.

Az algoritmus egyúttal az  $F(c)$  függvény gradiensét is előállítja (11., 12. lépések). A minimumkeresés szempontjából, különösen, ha a változók száma nagy, fontos kérdés az, hogy a függvényérték és a gradiens vektor egyszeri előállítása mennyi időt vesz igénybe. Esetünkben a fent leírt algoritmussal igen hatékonyan lehet az energiát és gradiensét számolni.

## 4. Fejezet

# Elektronrendszerek korrelációs energiájának számítása

Az előző fejezet eredményeire alapozva a korrelációs energia számítására mutatunk be három eljárást (C-, B-, D-algoritmusok). [102, 103, 104, 106]

### 4.1 Az energia és gradiensének kifejezése

A rendszer hullámfüggvényének egy közelítését a (3.1) formulában szereplő  $c$  együtthatóvektor definiálja, amit a tárgyalás általánosságának megsértése nélkül valósnak tekinthetünk. A (2.8) és a (2.33) egyenletek alapján az energia várható értékét a következő alakba írhatjuk:

$$E(c) = \frac{F(c)}{|c|^2}, \quad (4.1)$$

ahol

$$\begin{aligned} F(c) &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \binom{N}{2} Tr\{K\Theta\} = \\ &= \binom{N}{2} \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{i < j, k < l}^M K_{k,l;i,j} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\mu} c_{\alpha} c_{\beta} V_{\alpha, \beta}^{i,j;k,l} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{\mu} \sum_{i < j, k < l}^M c_{\alpha} c_{\beta} K_{k,l;i,j} V_{\alpha, \beta}^{i,j;k,l}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

ahol  $K$  nem más, mint a  $\hat{K}$  redukált Hamilton-operátor mátrixeleme

$$K_{i,j;k,l} = \int g_{i,j}^*(1,2) \hat{K}(1,2) g_{k,l}(1,2) d1 d2. \quad (4.3)$$

Az  $F(\mathbf{c})$  függvény  $\mathbf{c}$  szerinti gradiensek egy komponense pedig így írható:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial c_\alpha} \right|_{\mathbf{c}} = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^{\mu} \sum_{i < j, k < l}^M c_\beta K_{k,l;i,j} (V_{\alpha,\beta}^{i,j;k,l} + V_{\beta,\alpha}^{i,j;k,l}) . \quad (4.4)$$

## 4.2 Az energia minimumának keresése

A molekula nemrelativisztikus alapállapotú energiájának legjobb közelítését a Slater-determinánsok alterében a (3.1) függvényalakokkal az energia  $\mathbf{c}$  együtthatóvektor szerinti minimumának megkeresésével kapjuk.

A minimumkeresés célfüggvényének változói a  $\mathbf{c}$  együtthatóvektor komponensei. A  $|\mathbf{c}| = 1$  feltételt úgy vesszük figyelembe, hogy az energia (4.1) Rayleigh-hányadosát minimalizáljuk. Ennek gradiense így írható:

$$\nabla_{\mathbf{c}} E(\mathbf{c}) = \frac{\nabla F - 2E\mathbf{c}}{|\mathbf{c}|^2}, \quad (4.5)$$

itt felhasználtuk, hogy

$$\nabla_{\mathbf{c}} |\mathbf{c}|^2 = 2\mathbf{c}.$$

Esetünkben az  $E$  energiával egyidejűleg kiszámítható a  $\nabla E$ . Vagyis a gradiens kiszámítása nagyságrendileg nem növeli a felhasznált gépidőt. Ez az egyik fő oka annak, hogy a minimumkereséshez, mint korábban említettük, egy kvázi-Newton módszert választottunk. Ezt az eljárást a későbbiekben röviden C-algoritmusnak fogjuk nevezni [103].

## 4.3 A redukált Hamilton-operátor mátrixa

Eddig a sűrűségmátrixszal foglalkoztunk, megnéztük, hogy lehetne minél hatékonyabban előállítani. Ha számunkra az energia érdekes, mert azt szeretnénk minimalizálni, akkor tanulságos megvizsgálnunk a redukált Hamilton-operátor mátrixát, a  $K$ -t is.

Mint említettük, a  $K$  mátrixelemei az egy- és kételektron-integrálok felhasználásával kiszámíthatók. Munkánk során standard kvantumkémiai programcsomagokkal végeztük el a HF-SCF számolást. Először az integrálokat MO bázisra transzformáltuk, ezután következett a  $K$  elemeinek felírása. Ehhez tudnunk kell pontosan, hogy milyen kapcsolatban vannak a geminálók a  $\{\psi_i\}$ ,  $i = 1, \dots, M$  molekulapályákkal.

A geminálokat a  $\{\varphi_i\}$ ,  $i = 1, \dots, 2M$  spinpályákból építettük fel, melyek a  $\psi$  molekulapályákkal az alábbi kapcsolatban vannak:

$$\varphi_{2k-1} = \psi_k \alpha \quad \varphi_{2k} = \psi_k \beta. \quad (4.6)$$

Ezzel a formulával a tér- és spinfüggvény adataiból egyértelműen tudjuk képezni a spinpályák sorszámát és fordítva is. Azonban, ha majd később a spinpálya számából meg kell mondani a tér- és spinfüggvényeket, akkor a formulák felesleges bonyolításának elkerülése végett az alábbi jelölést követjük:  $\varphi_l \rightarrow \psi_l \sigma_l$ , ahol a  $\sigma_l$  vagy  $\alpha$  vagy  $\beta$ . Mivel a molekulapályák és a spinfüggvények is ortonormáltak, ezért a spinpályák is azok lesznek:

$$\int \varphi_k \varphi_l = \delta_{kl} \quad (4.7)$$

A geminálok a spinpályák antiszimmetrizált szorzatai:

$$g_{i,j}(1, 2) = \varphi_i(1)\varphi_j(2) - \varphi_j(1)\varphi_i(2). \quad (4.8)$$

A redukált Hamilton-operátor geminálok közti mátrixelemei tehát, a (2.7) és a (4.3) definíciók figyelembevételével, valós esetre szorítkozva:

$$\begin{aligned} K_{i,j;k,l} &= \int g_{i,j}(1, 2) \hat{K}(1, 2) g_{k,l}(1, 2) d1d2 = \\ &= \int (\varphi_i(1)\varphi_j(2) - \varphi_j(1)\varphi_i(2)) \left( \frac{1}{N-1}(\hat{h}(1) + \hat{h}(2)) + \hat{k}(1, 2) \right) \\ &\quad \cdot (\varphi_k(1)\varphi_l(2) - \varphi_l(1)\varphi_k(2)) d1d2 = \\ &= \frac{2}{N-1} (h_{ik}\delta_{jl}s_{ik} - h_{il}\delta_{jk}s_{il} - h_{jk}\delta_{il}s_{jk} + h_{jl}\delta_{ik}s_{jl}) + \\ &\quad 2(k_{ijkl}s_{ik}s_{jl} - k_{ijlk}s_{il}s_{jk}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Az utolsó lépésben alkalmaztuk az

$$s_{ik} = \int \sigma_i(1)\sigma_k(1)d1 = \int \sigma_i(2)\sigma_k(2)d2 = \begin{cases} 1, & \text{ha } i + k \text{ páros} \\ 0, & \text{ha } i + k \text{ páratlan} \end{cases} \quad (4.10)$$

jelölést, valamint a kételektron integrálok indexeinek felcserélésére vonatkozó szabályt.

A  $h_{ij}$  és  $k_{ijkl}$  a  $\hat{h}$  illetve a  $\hat{k}$  operátorok (1. (2.4) és (2.5) képletek) mátrixelemei.

Most térjünk vissza az energia kifejezéséhez:

$$E(c) = \binom{N}{2} Tr\{K\Theta\} = \binom{N}{2} \sum_{i < j, k < l} K_{i,j;k,l} \Theta_{i,j;k,l}. \quad (4.11)$$

Kihasználtuk, hogy a mátrixok szimmetrikusak (önadjungáltak). A sűrűségmátrix azon mátrixelemeit, amelyek szorzója, azaz az azonos indexű  $K$  mátrixelem nulla,

felesleges kiszámolni. Ezek nem adnak járulékot sem az energiához, sem annak gradi-  
enséhez (l. 4.4 formula). Ezek kihagyásával számítási munkát takaríthatunk meg. A  
 $K$  mátrixnak  $n = \binom{2M}{2}^2 = 4M^4 - 4M^3 + M^2$  eleme van összesen, melyek két okból  
tűnhetnek el: a spin- és a térszimmetria miatt.

Ha a (4.6) képlettel definiált spinpályákat használjuk, akkor megadható, hogy hány  
mátrixelem tűnik el a spinfüggvények ortonormáltsága miatt. Ismert, hogy a redukált  
Hamilton-operátor különböző  $s_z$  kvantumszámú geminálok ( $2 \times 2$ -es determinánsok)  
közti mátrixeleme a spinfüggvények ortonormáltsága miatt eltűnik. A geminálok  $s_z$   
kvantumszáma  $+1, 0$  vagy  $-1$  lehet. Az  $s_z = \pm 1$  geminálokból  $\binom{M}{2}$  db van, az  $s_z = 0$   
kvantumszámúból pedig  $M^2$  db. A spin miatt nem eltűnő mátrixelemek száma tehát  
 $n' = 2\binom{M}{2}^2 + M^4 = \frac{3M^4}{2} - M^3 + \frac{M^2}{2}$ . Ez a szimmetria tehát nagyságrendileg nem  
csökkenti a mátrixelemek számát, viszont a vizsgált molekuláris rendszertől függetlenül  
mindig fennáll.

Eltűnik a mátrixelem akkor is, ha van térszimmetriája a rendszernek, és a két  
geminál, amelyek közt képezzük a mátrixelemet a szimmetriacsoport más-más ir-  
reducibilis ábrázolásához tartozik. Mivel azonban a térszimmetria esetleges, nem  
foglalkozunk vele részletesen. Azonban illusztrációként néhány térszimmetriával bíró  
molekulára megadtuk a nemeltűnő elemek számát. A 4.1. táblázatban illusztráljuk a  
fentebb elmondottakat. Feltüntettük a vizsgált rendszert, az elektronok számát ( $N$ ),  
a spinpályák számát ( $M$ ), a Slater-determinánsok számát ( $\mu$ ), a  $K$  összes ( $n$ ), illetve  
a spin miatt eltűnő elemeinek elhagyása után megmaradó mátrixelemeinek számát  
( $n'$ ), végül a  $10^{-12}$ -nél nagyobb abszolút értékű elemek számát ( $n''$ ). Vannak sorok,  
ahol rendszer és  $n''$  nem szerepel, ezekben az esetekben nem vizsgáltunk meg konkrét  
molekulát, de a fenti formulák kiszámíthatóak.

## 4.4 A változók számának csökkentése

A  $c$  konfigurációs együttható-vektor komponensei szerinti minimumkeresés változóinak  
száma, mint láttuk,  $\mu = \binom{M}{N}$ . Ez a szám igen gyorsan növekszik az  $M$  és  $N$   
növekedésével. Ezért fontos kérdés az, hogy milyen lehetőségek vannak a változók  
számának csökkentésére úgy azonban, hogy a variálás során a teljes konfigurációs teret  
bejárhasa a  $c$  vektor.

Bálint Imre javaslatára a  $c$  vektort speciális módon variáljuk. Vegyünk fel egy  
kiindulási próba-vektort, ezt nevezzük  $c_0$ -nak. A variálást az alábbi formula szerint

4.1. Táblázat: Feltüntettük a vizsgált rendszert, az elektronok számát ( $N$ ), a spinpályák számát ( $M$ ), a Slater-determinánsok számát ( $\mu$ ), a  $K$  összes ( $n$ ), illetve a spin miatt eltűnő elemek elhagyása után megmaradó mátrixelemeinek számát ( $n'$ ), végül a  $10^{-12}$ -nél nagyobb abszolút értékű elemek számát ( $n''$ ).

molekula	$N$	$M$	$\mu$	$n$	$n'$	$n''$
Li	3	10	120	2 025	825	141
LiH	4	12	495	4 356	1 746	594
Li <sub>2</sub>	6	20	38 760	36 100	14 050	2 906
C	6	20	210	2 025	825	141
HF	10	12	66	4 356	1 746	594
H <sub>2</sub> O	10	14	1 001	8 281	3 283	1 043
NH <sub>3</sub>	10	16	8 008	14 400	5 664	3 552
CH <sub>4</sub>	10	18	43 758	23 409	9 153	9 005
-	10	20	184 756	36 100	14 050	-
-	10	30	30 045 015	189 225	72 675	-
-	12	30	86 493 225	189 225	72 675	-
-	14	30	145 422 675	189 225	72 675	-
-	14	35	148 877 026	354 025	120 513	-

végezzük:

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 + \sum_{i < j, k < l}^M b_{i,j;k,l} \nabla \Theta_{i,j;k,l}(\mathbf{c}_0). \quad (4.12)$$

A variációs paraméterek a  $\mathbf{b}$  vektor komponensei. Így a sűrűségmátrix és az annak megfelelő energia is a  $\mathbf{b}$  vektor függvénye  $E(\mathbf{c}) = E(\mathbf{c}_0, \mathbf{b})$ . Az  $E(\mathbf{c}_0, \mathbf{b})$  funkcionált minimalizáló  $\mathbf{b}_{min}^0$  vektor meghatároz egy új  $\mathbf{c}$  vektort a 4.12 formula szerint, amit jelölünk  $\mathbf{c}_1$ -gyel. Vagyis

$$\min_b E(\mathbf{c}_0, \mathbf{b}) = E(\mathbf{c}_0, \mathbf{b}_{min}^0) = E(\mathbf{c}_1).$$

Ezzel a  $\mathbf{c}_1$  vektorral újra kezdhető az eljárás.

Így a konfigurációs együttható vektorok egy sorozata áll elő:  $\mathbf{c}_0, \mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_i$ . Az ezekhez tartozó energia-várható értékek monoton csökkenő sorozatot alkotnak:  $E_0 \geq E_1 \geq E_2 \geq \dots \geq E_i$ . E sorozat minden tagja felső korlátja a minimális energiának, a  $\mathbf{c}_i$  sorozat pedig a  $\mathbf{c}_{min}$  sajátvektorhoz konvergál.

## 4.5 A B-algoritmus

A későbbiekben sokszor kell használnunk az  $\{i, j; k, l\}$  indexhalmazt olyan módon, hogy nem lesz lényeges az egyes elemeinek ismerete. Ezért bevezetjük az  $\{i, j; k, l\} = x$  jelölést. A  $\mathbf{c}$  vektort a (4.12) formula szerint így írjuk:

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 + \sum_x b_x \nabla \Theta_x(\mathbf{c}_0). \quad (4.13)$$

Ebben a formulában tehát az összegzés végigfut az összes  $\{i, j; k, l\}$  index-kombináción. A következőkben a  $\nabla \Theta_x$  alatt mindig a  $\nabla \Theta_x(\mathbf{c}_0)$  gradienst értjük.

Írjuk fel az energiát, mint a  $\mathbf{b}$  vektor függvényét. Kiindulunk az  $F(\mathbf{c})$  (4.2) formulájából, majd behelyettesítjük a  $\mathbf{c}$  fenti alakját.

$$\begin{aligned} F(\mathbf{c}) &= F(\mathbf{c}_0, \mathbf{b}) = \frac{1}{2} \sum_x K_x \Theta_x = \frac{1}{2} \sum_x K_x \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} V_{\alpha\beta}^x = \\ &= \frac{1}{2} \sum_x K_x \sum_{\alpha, \beta} (c_{o\alpha} + \sum_{x'} b_{x'} \nabla \Theta_{x'\alpha}) (c_{o\beta} + \sum_{x''} b_{x''} \nabla \Theta_{x''\beta}) V_{\alpha\beta}^x = \\ &= \frac{1}{2} \sum_x K_x \sum_{\alpha, \beta} (c_{o\alpha} c_{o\beta} + (\sum_{x'} b_{x'} \nabla \Theta_{x'\alpha}) c_{o\beta} + \\ &+ c_{o\alpha} (\sum_{x''} b_{x''} \nabla \Theta_{x''\beta}) + (\sum_{x'} b_{x'} \nabla \Theta_{x'\alpha}) (\sum_{x''} b_{x''} \nabla \Theta_{x''\beta})) V_{\alpha\beta}^x \end{aligned} \quad (4.14)$$



Most a nagy zárójelben levő összeg második és harmadik tagját összevonjuk az összegző indexek megfelelő átjelölésével, s így folytatjuk a megkezdett egyenlőséget:

$$\begin{aligned}
 &= F(\mathbf{c}_0) + \frac{1}{2} \sum_x K_x \sum_{\alpha\beta} \left( 2 \sum_{x'} b_{x'} (\nabla \Theta_{x'\alpha}) c_{\alpha\beta} + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{x'} \sum_{x''} b_{x'} b_{x''} (\nabla \Theta_{x'\alpha} \cdot \nabla \Theta_{x''\beta}) \right) V_{\alpha\beta}^x
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Ha az  $F(\mathbf{c})$  függvényt általánosítjuk, akkor egyszerűbben leírhatjuk a fentieket. A  $\Theta$  jelölés alatt ne csak sűrűségmátrixot értsünk, hanem átmeneti mátrixot is, amit a következőképpen számolhatunk ki:

$$\Theta_x(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) = \sum_{\alpha\beta} c_{1\alpha} c_{2\beta} V_{\alpha\beta}^x \tag{4.16}$$

A ilyen mátrixszal számolt várható értékeket az alábbi módon jelöljük:

$$F(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) = \frac{\text{Tr}\{K \Theta(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2)\}}{\sqrt{|\mathbf{c}_1|^2 |\mathbf{c}_2|^2}}. \tag{4.17}$$

A korábbi  $\Theta(\mathbf{c})$  és  $F(\mathbf{c})$  jelölés megfelel a  $\Theta(\mathbf{c}, \mathbf{c})$ -nek ill.  $F(\mathbf{c}, \mathbf{c})$ -nek, de az egyszerűség kedvéért ebben az esetben megmaradunk az előbbi jelölésmódnál. Visszatérve az  $F(\mathbf{c}_0, \mathbf{b})$  kifejezésére, azt a következő alakba írhatjuk:

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{c}_0, \mathbf{b}) &= F(\mathbf{c}_0) + \\
 &2 \sum_x b_x F(\mathbf{c}_0, \nabla \Theta_x) + \sum_{x,x'} b_x b_{x'} F(\nabla \Theta_x, \nabla \Theta_{x'}).
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

A formalizmus további részletezése helyett most csupán annyit jegyzünk meg, hogy az energia és a gradiens kiszámolása itt műveletigényesebb, mint a C-algoritmus esetén. Azonban a változók száma lényegesen lecsökkent. Most érdemes visszalapozni a 38. oldalra a 4.1. táblázathoz és összevetni a  $\mu$  és az  $n''$ , vagy annak hiányában az  $n'$  számértékeket.

Összefoglalva, a konfigurációs együttható vektor olyan variálási módját vezettük be, amely jelentősen csökkenti a variációs paraméterek számát úgy, hogy a minimumkeresés szempontjából ez nem jelent megszorítást, tehát az eljárás továbbra is egyenértékű marad a FCI módszerrel [102, 104]. Illusztrációként kiszámoltuk atomok és molekulák alapállapot energiáját, amely eredményeket a következő fejezetben mutatunk be.

## 4.6 A D-algoritmus

A variációs paraméterek számának csökkentését egészen más stratégiával valósítja meg a D-algoritmus. Az egyrészecske bázisnak csak egy részét, azaz az egyelektron függvények terének egy alterét használjuk az elektronkorreláció számításakor, ugyanakkor az adott alter bázisvektorait is megváltoztatjuk. Emlékeztetőül pillantsunk rá az energia kifejezésére:

$$E = \binom{N}{2} \frac{\text{Tr}\{K\Theta\}}{|\mathbf{c}|^2}.$$

Itt  $K$  a teljes egyrészecskebázisból képzett geminálokra felírt redukált Hamilton-mátrix. Válasszunk ki az  $M$ -dimenziós egyrészecske függvényter bázisvektorai ( $B_M$ ) közül  $k$  darabot ( $B_k$ ). Írjuk fel a redukált Hamilton operátor mátrixát a csak ezen egyrészecske-függvényekből képzett geminálok bázisán ( $L$ ). Ugyanakkor vezessünk be olyan paramétereket, amelyek a kiválasztott  $B_k$  által kifeszített alternek a teljes egyrészecske-térben való uniter transzformációját jellemzik. E paramétereket az  $\alpha$  vektorba gyűjtjük össze. A  $B_k$  transzformációja után a  $B'_k$  bázisfüggvényekből képzett geminálokra felírt redukált Hamilton-mátrix ( $L'$ ) különbözik  $L$ -től, vagyis az  $L$  mátrix az  $\alpha$  paraméterek függvénye

$$L = L(\alpha). \quad (4.19)$$

A hullámfüggvényt most a  $B_k$  bázisvektorokból (illetve ezek uniter transzformációval kapott képeiből) képzett Slater-determinánsok alterében fejtjük ki. Ennek az alternek a dimenziója  $\binom{k}{N}$ . Az ebben az alterben értelmezett konfigurációs együttható vektort jelölje  $\mathbf{d}$ . A (3.3) képlet alapján a megfelelő behelyettesítéssel kiszámíthatjuk a sűrűségmátrixot, amit jelöljünk  $\theta$ -val, ami egy  $\binom{k}{2} \times \binom{k}{2}$  méretű mátrix. A sűrűségmátrix a  $\mathbf{d}$  vektor függvénye:

$$\theta = \theta(\mathbf{d}). \quad (4.20)$$

Az energia kifejezését a bevezetett paraméterekkel így írhatjuk:

$$E(\mathbf{d}, \alpha) = \binom{N}{2} \text{Tr}\{\theta(\mathbf{d})L(\alpha)\}. \quad (4.21)$$

A minimumkeresés kétféleképpen történhet. Minimalizálhatjuk az energiát a  $\mathbf{d}$  és  $\alpha$  paraméterek összessége szerint, vagy felváltva, több ciklusban a  $\mathbf{d}$  és  $\alpha$  szerint. Az energiát a  $\mathbf{d}$  és az  $\alpha$  paramétereken keresztül minimalizáló módszert a későbbiekben D-algoritmusként fogjuk emlegetni [106].

Az így kapott energia mélyebb lesz az elsőként kiválasztott  $B_k$  altér felett végzett  $d$  szerinti minimumnál, de fölötte marad a  $B_M$  teljes tér feletti Slater-determinánsok terében számolt energia-minimumnak. Ez a Slater-determinánsokról szóló bevezető fejezetben leírtakból világosan következik. Ennek az algoritmusnak az az igen nagy előnye, hogy a paraméterek száma viszonylag kényelmesen változtatható az igényeknek és a számítási kapacitásnak megfelelően. Szükség esetén jelentősen csökkenthetők a paraméterek, és ezzel együtt a számítási munka is csökken. Hátránya, hogy a B-algoritmussal ellentétben a D-algoritmus csökkenti a sűrűségmátrix, illetve a hullámfüggvény "rugamasságát", azaz nem tesz lehetővé a FCI módszerrel ekvivalens mértékű variálhatóságot a teljes  $B_M$  felett képzett Slater-determinánsok terében. A  $B_k$  altér feletti Slater-determinánsok terében azonban FCI-ekvivalens, ezzel együtt méretkonzisztens marad az eljárás, azzal az előnnyel, hogy maguk az egyrészecske függvények is javulnak az eljárás során.

A minimumkeresés megvalósításával kapcsolatos kérdésekre és a kapott számítási eredményekre a következő fejezetben visszatérünk.

## 4.7 A redukált Hamilton-mátrix transzformációja

Ebben az alfejezetben azt fogjuk látni, hogy milyen formulák szükségesek ahhoz, hogy adott kiindulási  $L$  mátrixból a  $B_k$  transzformációját leíró  $\alpha$  paraméterek ismeretében kiszámítsuk az  $L'$  mátrixot. Az egész  $K$  mátrixot transzformáljuk, majd a kapott transzformált mátrix elemeiből gyűjtjük össze az  $L'$  elemeit. A  $B_M$  bázisvektorokat transzformáljuk. Az  $M$  dimenziós forgatás mátrixának  $M^2$  eleme van. Minden oszlopvektora egység hosszú, ami  $M$  összefüggést jelent, valamint az oszlopok mindegyike ortogonális az összes többi oszlopra, ez  $\binom{M}{2}$  további egyenletet ad. A mátrixelemek számából kivonva az elemekre felírható egyenletek számát, kapjuk a független elemek számát:

$$M^2 - M - \frac{M(M-1)}{2} = \frac{M(M-1)}{2} = \binom{M}{2}.$$

Adjuk meg a transzformációt az alábbi szorzat alakban:

$$R(\alpha) = R(\alpha_{\binom{M}{2}}), \dots, R(\alpha_2)R(\alpha_1), \quad (4.22)$$

ahol  $R(\alpha_a)$  egy kétdimenziós,  $\alpha_a$  szögű forgatást jelöl két bázisvektor által kifeszített síkban. Az  $R(\alpha_a)$  forgatás hason az  $r$  és  $s$  indexű egyrészecskefüggvényekre, ekkor

mátrixa az egyrészecskefüggvények bázisában a következő:

$$\begin{pmatrix}
 & & (r) & & (s) & & \\
 & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\
 & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 (r) & 0 & \dots & \cos \alpha_a & \dots & \sin \alpha_a & \dots & 0 \\
 & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 (s) & 0 & \dots & -\sin \alpha_a & \dots & \cos \alpha_a & \dots & 0 \\
 & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 1
 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Az ilyen elemi forgatás szög szerinti deriváltja:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_a} R(\alpha_a) = R(\alpha_a + \frac{\pi}{2}) E_{rs}, \quad (4.24)$$

ahol  $r$  és  $s$  az elforgatott két bázisvektort indexeli,  $E_{rs}$  pedig olyan mátrix, amelynek az  $r, r$  és  $s, s$  eleme 1, a többi nulla:

$$E_{rs} = \begin{pmatrix}
 & & (r) & & (s) & & \\
 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\
 & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 (r) & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\
 & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 (s) & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \\
 & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0
 \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Most megvizsgáljuk, hogy egy elemi forgatás,  $R(\alpha)$  (a szög indexelésétől most eltekintünk), hogyan változtatja meg a redukált Hamilton-mátrixot. Az  $\{\psi_i\}$  egyelektron-függvények a következőképpen transzformálódnak ( $r < s$ ):

$$\begin{aligned}
 \psi'_r &= \cos \alpha \psi_r + \sin \alpha \psi_s \\
 \psi'_s &= -\sin \alpha \psi_r + \cos \alpha \psi_s \\
 \psi'_i &= \psi_i, \quad \text{ha } i \neq r \text{ és } i \neq s.
 \end{aligned} \quad (4.26)$$

A következő gondolatmenetben az  $i, j, k, l$  indexek olyanok, hogy sohasem egyenlők sem  $r$ -rel sem  $s$ -sel. Az egyrészecskebázis ilyen transzformációja a geminálokat is

megváltoztatja, mégpedig a következőképpen. Nem változnak alábbiak:

$$\begin{aligned} g'_{ij} &= g_{ij} \\ g'_{rs} &= g_{rs}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Alaposabban meg kell vizsgálnunk azokat, amelyek megváltoznak.

$$\begin{aligned} g'_{rj} &= \psi'_r \psi'_j - \psi'_j \psi'_r \\ &= (\cos \alpha \psi_r + \sin \alpha \psi_s) \psi_j - \psi_j (\cos \alpha \psi_r + \sin \alpha \psi_s) \\ &= \cos \alpha (\psi_r \psi_j - \psi_j \psi_r) + \sin \alpha (\psi_s \psi_j - \psi_j \psi_s) \end{aligned}$$

Ebben a formulában az antiszimmetrikus szorzatokat azonosíthatjuk az eredeti geminálokkal. Az  $r$  és  $j$  viszonyáról eddig hallgattunk, azonban ettől függ a geminálok előjele, hiszen mi rendezett geminálokat használunk. Ezt figyelembevéve (ne feledjük:  $r < s$ ):

$$\begin{aligned} \text{ha } j < r & \quad g'_{jr} = \cos \alpha g_{jr} + \sin \alpha g_{js} \\ \text{ha } r < j < s & \quad g'_{rj} = \cos \alpha g_{jr} - \sin \alpha g_{js} \\ \text{ha } r < s < j & \quad g'_{jr} = \cos \alpha g_{jr} + \sin \alpha g_{js}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Az előjel egyszerű figyelembevételére bevezetjük az alábbi, indexeken értelmezett függvényt:

$$\begin{aligned} sg(j, r, s) &= 1 \quad \text{ha } j < r < s \\ sg(j, r, s) &= -1 \quad \text{ha } r < j < s \\ sg(j, r, s) &= 1 \quad \text{ha } r < s < j. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Ennek segítségével már egyszerűbben felírható a transzformált mátrix. A továbbiakban a jelölés további egyszerűsítése céljából mindig a rendezett sorrendet értjük a  $g_{ij}$  és hasonló jelölések alatt (azaz  $i < j$ ). Mindezeknek figyelembevételével a transzformáció során megváltozó geminálok a következőképpen írhatók:

$$\begin{aligned} K'_{ijkl} &= K_{ijkl} \\ K'_{ijrs} &= K_{ijrs} = K'_{rsij} \\ K'_{rsrs} &= K_{rsrs} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K'_{rjkl} &= \cos \alpha K_{rjkl} + sg(j, r, s) \sin \alpha K_{sjkl} = K'_{klrj} \\
K'_{rjrs} &= \cos \alpha K_{rjrs} + sg(j, r, s) \sin \alpha K_{sjrs} = K'_{rsrj} \\
K'_{sjkl} &= -sg(j, r, s) \sin \alpha K_{rjkl} + \cos \alpha K_{sjkl} = K'_{klsj} \\
K'_{sjrs} &= -sg(j, r, s) \sin \alpha K_{rjrs} + \cos \alpha K_{sjrs} = K'_{rssj} \\
K'_{rjrl} &= sg(j, r, s) \cos \alpha \sin \alpha (K_{rjrl} sg(l, r, s) + K_{sjrl} sg(j, r, s)) + \\
&\quad \cos^2 \alpha K_{rjrl} + \sin^2 \alpha K_{sjrl} sg(j, r, s) sg(l, r, s) = K'_{rlrj} \\
K'_{sjsl} &= \sin^2 \alpha K_{rjrl} sg(j, r, s) sg(l, r, s) + \cos^2 \alpha K_{sjsl} - \\
&\quad \cos \alpha \sin \alpha (K_{rjrl} sg(j, r, s) + K_{sjrl} sg(l, r, s)) = K'_{slsj} \\
K'_{rjst} &= \cos^2 \alpha K_{rjst} - \sin^2 \alpha K_{sjrl} sg(j, r, s) sg(l, r, s) + \\
&\quad \cos \alpha \sin \alpha (K_{sjst} sg(j, r, s) - K_{rjrl} sg(l, r, s)) = K'_{slrj} .
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Ki kell még számolnunk a  $K$  elemeinek adott szög szerinti deriváltját. Ehhez az elforgatott bázison számolt mátrixelemeket deriváljuk  $\alpha_a$  szerint:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_a} K'_{ijkl} = \langle \frac{\partial}{\partial \alpha_a} g'_{ij} | \hat{K} | g'_{kl} \rangle + \langle g'_{ij} | \hat{K} | \frac{\partial}{\partial \alpha_a} g'_{kl} \rangle . \tag{4.31}$$

Látszik, hogy a geminálok deriváltját kell meghatározunk a mátrixelemek deriváltjainak kiszámolásához:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_a} g_{ij} = \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_a} \psi'_i \right) \psi'_j - \psi'_j \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_a} \psi'_i \right) + \psi'_i \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_a} \psi'_j \right) - \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_a} \psi'_j \right) \psi'_i . \tag{4.32}$$

Az egyes spinpályák deriváltjait pedig így kapjuk:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_a} \psi'_i = \frac{\partial}{\partial \alpha_a} R(\alpha) \psi_i = R(\alpha_{(2)}^a), \dots, \frac{\partial}{\partial \alpha_a} R(\alpha_a), \dots, R(\alpha_1) \psi_i . \tag{4.33}$$

Vagyis a derivált számolásakor ugyanazokat az elemi forgatásokat alkalmazzuk, mint az elforgatásnál, egy kivétellel. Ezt az egy lépést kell még kidolgozni ahhoz, hogy deriváltat lehessen számolni. Ha az  $R(\alpha_a)$  elemi forgatás az  $r < s$  spinpályák síkjában forgat, akkor hatása azokra:

$$\begin{aligned}
\psi'_r &= -\sin \alpha \psi_r + \cos \alpha \psi_s \\
\psi'_s &= -\cos \alpha \psi_r - \sin \alpha \psi_s \\
\psi'_i &= 0, \quad \text{ha } i \neq r \text{ és } i \neq s,
\end{aligned} \tag{4.34}$$

a (4.32) formula szerint a geminálok deriváltjai pedig:

$$\begin{aligned}
 g'_{ij} &= 0 \\
 g'_{rj} &= -\sin \alpha g_{rj} + sg(j, r, s) \cos \alpha g_{sj} \\
 g'_{sj} &= -sg(j, r, s) \cos \alpha g_{rj} - \sin \alpha g_{sj} \\
 g'_{rs} &= 0.
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

Végül az eddigiek felhasználásával, a (4.31) összefüggés alapján felírhatjuk a mátrixelemek deriváltjának számolásához szükséges lépés formuláit ( $\alpha_a$  helyett ismét  $\alpha$ -t írunk):

$$\begin{aligned}
 K'_{ijkl} &= 0 \\
 K'_{rsrs} &= 0 \\
 K'_{rjkl} &= -\sin \alpha K_{rjkl} + sg(j, r, s) \cos \alpha K_{sjkl} = K_{klrj} \\
 K'_{rjrs} &= -\sin \alpha K_{rjrs} + sg(j, r, s) \cos \alpha K_{sjrs} = K_{rsrj} \\
 K'_{rjrl} &= 2 \cos \alpha \sin \alpha (K_{sjsl} sg(j, r, s) sg(l, r, s) - K_{rjrl}) + \\
 &(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) (K_{sjrl} sg(j, r, s) + K_{rjsl} sg(l, r, s)) = K'_{rlrj} \\
 K'_{sjkl} &= -sg(j, r, s) \cos \alpha K_{rjkl} - \sin \alpha K_{sjkl} = K_{klsj} \\
 K'_{sjrs} &= -sg(j, r, s) \cos \alpha K_{rjrs} - \sin \alpha K_{sjrs} = K_{rssj} \\
 K'_{sjsl} &= 2 \cos \alpha \sin \alpha (K_{rjrl} sg(j, r, s) sg(l, r, s) - K_{sjsl}) - \\
 &(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) (K_{sjrl} sg(l, r, s) + K_{rjsl} sg(j, r, s)) = K'_{slsj} \\
 K'_{rjsl} &= -2 \cos \alpha \sin \alpha (K_{sjrl} sg(j, r, s) sg(l, r, s) + K_{rjsl}) + \\
 &(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) (K_{sjsl} sg(j, r, s) - K_{rjrl} sg(l, r, s)) = K'_{slrj}
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

Összefoglaljuk a jelen és az előző alfejezetet. Az energia minimalizálásának egy stratégiáját mutattuk be. Az energia a paraméterek két, egymástól jellegükben élesen elkülönülő csoportjától függ, amelyeket a  $d$  és az  $\alpha$  vektorok komponenseiként fogtuk fel. Az egyrészcsekefüggvények  $M$  dimenziós terének egy  $k$  dimenziós alterét választottuk ki. Ezt az alteret a teljes térben az  $\alpha$  paraméterekkel jellemzett uniter transzformációval transzformálhatjuk. A redukált Hamilton-operátornak az alter bázisvektoraiból képzett geminálokra felírt  $L$  mátrixa, és ezen keresztül az energia is függ az  $\alpha$  paraméterektől. A  $d$  vektor komponensei a hullámfüggvény kifejtési

együtthatói az altér bázisvektoraiból képzett Slater-determinánsokon. Ettől a vektortól függ a sűrűségmátrix, és ezen keresztül az energia is. A minimumkeresést végrehajthatjuk felváltva külön-külön a két paraméter-család szerint, vagy egyszerre mindkettő szerint. D-algoritmusnak neveztük az energia minimumának e változók szerinti keresését. Az alkalmazásokról szóló következő fejezetben visszatérünk az eljárás konvergencia tulajdonságaira illetve a kapott számítási eredményekre.

## 4.8 A spinoperátorok várható értékeinek kiszámítása

Kiegészítésként egy alfejezetet szánunk a spinoperátorok várható értékeinek meghatározására. Annál is inkább, mivel a spin négyzet és az egyik spinvetület operátorok sajátértékei nemrelativisztikus esetben mindig jó kvantumszámok, lévén a szabad molekulák nemrelativisztikus Hamilton-operátora spinfüggetlen. A spin négyzetének operátora  $\hat{S}^2(1, 2, \dots, N)$  és az egyik spinvetület (szokásosan a koordinátarendszer  $z$  tengelyére vett vetület)  $\hat{S}_z(1, 2, \dots, N)$  operátora egymással és a Hamilton-operátorral is felcserélhetőek, ezért várható értékeikkel, mint kvantumszámokkal jellemezhetjük a molekula stacionárius állapotait. Megadjuk ezen spinoperátorok várható értékeinek kiszámítására szolgáló formuláinkat.

Korábban láttuk, hogy a másodredű redukált sűrűségmátrix segítségével minden kételektron-operátor várható értékét ki tudjuk számolni, feltéve, hogy ismerjük az operátor mátrixát abban a bázisban, amelyikben a sűrűségmátrixot felírtuk. A rendszer  $z$  irányú spinvetületének operátora az egyes elektronokra ható  $\hat{s}_z(i)$  operátorok összege, egyrészecekske-operátor

$$\hat{S}_z(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{s}_z(i). \quad (4.37)$$

A (2.7) egyenlettel analóg módon képezhetjük a  $\hat{t}_z$  "redukált" spinvetület operátort:

$$\hat{t}_z(i, j) = \frac{1}{N-1} (\hat{s}_z(i) + \hat{s}_z(j)). \quad (4.38)$$

Természetesen itt kételektron-tag nincs. A  $\hat{t}_z(1, 2)$  operátor mátrixelemeit kell meghatároznunk geminál bázisban. Egyszerűen ellenőrizhető, hogy a nemdiagonális mátrixelemek ( $\{i, j\} \neq \{k, l\}$ ) eltűnnek, a diagonális mátrixelemek ( $\{i, j\} = \{k, l\}$ )



pedig az adott geminál  $s_z$  kvantumszámának  $\frac{1}{N-1}$ -szerese (ez a tényező a redukált operátorban megjelenő szorzó miatt lép fel).

A spin négyzetét már valódi kételektron operátor írja le:

$$\begin{aligned}
 \hat{S}^2(1, 2, \dots, N) &= \\
 \hat{S}_-(1, 2, \dots, N)\hat{S}_+(1, 2, \dots, N) + \hat{S}_z(1, 2, \dots, N) + \hat{S}_z^2(1, 2, \dots, N) &= \\
 = \sum_i \hat{s}_-(i) \sum_j \hat{s}_+(j) + \sum_i \hat{s}_z(i) + \sum_i \hat{s}_z(i) \sum_j \hat{s}_z(j) &= \\
 = \sum_{i,j} (\hat{s}_-(i)\hat{s}_+(j) + \hat{s}_z(i)\hat{s}_z(j)) + \sum_i \hat{s}_z(i) &= \\
 = \sum_{i<j} \underbrace{(\hat{s}_-(i)\hat{s}_+(j) + \hat{s}_-(j)\hat{s}_+(i) + \hat{s}_z(i)\hat{s}_z(j) + \hat{s}_z(j)\hat{s}_z(i))}_{st\hat{w}o(i,j)} + \\
 \sum_i \underbrace{(\hat{s}_-(i)\hat{s}_+(i) + \hat{s}_z(i) + \hat{s}_z(i)\hat{s}_z(i))}_{s\hat{o}\hat{n}e(i)}. & \quad (4.39)
 \end{aligned}$$

Bevezetjük a redukált spin-négyzet operátort:

$$\hat{t}(i, j) = st\hat{w}o + \frac{1}{N-1}(s\hat{o}\hat{n}e(i) + s\hat{o}\hat{n}e(j)). \quad (4.40)$$

Ennek geminál bázisban felírt mátrixát  $T$  betűvel jelöljük. A redukált Hamilton-operátor esetével analóg módon teljesül a

$$\hat{S}^2(1, 2, \dots, N) = \sum_{i<j} \hat{t}(i, j), \quad (4.41)$$

és a

$$\langle \Psi | \hat{S}^2 | \Psi \rangle = \binom{N}{2} Tr\{\Theta T\} \quad (4.42)$$

összefüggés. A  $T$  elemeinek kiszámolásához vezessük be az alábbi jelöléseket a geminálokkal illetve a spinpályákkal kapcsolatban. A geminált így írtuk:

$$g_{p,q} = \psi_p \psi_q - \psi_q \psi_p,$$

ahol a szorzatokban elől álló tag az 1. elektron-koordinátától függ, a hátul álló pedig a 2.-tól, a  $\psi$  spinpályát jelöl. A spinpályákat felépítő tér- és spinfüggvényekre a következőképpen fogunk hivatkozni:

$$\psi_p = \varphi_{p'} \sigma_{p''}, \quad (4.43)$$

az indexek az alábbi módon függenek össze:

$$p = \begin{cases} 2p' - 1, & \text{ha } \sigma_{p''} = \alpha \\ 2p', & \text{ha } \sigma_{p''} = \beta, \end{cases} \quad (4.44)$$

a  $p''$  pedig kétféle értéket vehet föl:

$$\sigma = \begin{cases} \alpha, & \text{ha } p'' = +1 \\ \beta, & \text{ha } p'' = -1. \end{cases} \quad (4.45)$$

A  $\hat{t}(1, 2)$  operátor konkrét alakja:

$$\begin{aligned} \hat{t}(1, 2) = & \hat{s}_-(1)\hat{s}_+(2) + \hat{s}_-(2)\hat{s}_+(1) + \hat{s}_z(1)\hat{s}_z(2) + \hat{s}_z - (2)\hat{s}_z(1) + \\ & \frac{1}{N-1}(\hat{s}_-(1)\hat{s}_+(1) + \hat{s}_-(2)\hat{s}_+(2) + \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2) + \hat{s}_z^2(1) + \hat{s}_z^2(2)) \end{aligned} \quad (4.46)$$

A  $t_{p,q;r,s}$  mátrixelem általában így számolható ki:

$$\begin{aligned} t_{p,q;r,s} = & \langle g_{pq} | \hat{t}(1, 2) | g_{r,s} \rangle = \\ & \langle \varphi_{p'}\sigma_{p''}\varphi_{q'}\sigma_{q''} - \varphi_{q'}\sigma_{q''}\varphi_{p'}\sigma_{p''} | \hat{t}(1, 2) | \varphi_{r'}\sigma_{r''}\varphi_{s'}\sigma_{s''} - \varphi_{s'}\sigma_{s''}\varphi_{r'}\sigma_{r''} \rangle = \\ & 2\delta_{p'r'}\delta_{q's'}[\delta_{-1s''}\delta_{1q''}\delta_{1r''}\delta_{-1p''} + \delta_{-1r''}\delta_{1p''}\delta_{1s''}\delta_{-1q''} + 2\frac{r''}{2}\frac{s''}{2}\delta_{r''p''}\delta_{s''q''} + \\ & \frac{1}{N-1}(\delta_{r''\beta}\delta_{p''\beta}\delta_{s''q''} + \delta_{-1s''}\delta_{-1q''}\delta_{r''p''} + (\frac{r''}{2} + \frac{s''}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4})\delta_{r''p''}\delta_{s''q''})] - \\ & 2\delta_{p's'}\delta_{q'r'}[\delta_{-1r''}\delta_{1s''}\delta_{1q''}\delta_{-1p''} + \delta_{1r''}\delta_{-1s''}\delta_{-1q''}\delta_{1p''} + 2\frac{r''}{2}\frac{s''}{2}\delta_{p''s''}\delta_{q''r''} + \\ & \frac{1}{N-1}(\delta_{-1s''}\delta_{1p''}\delta_{r''q''} + \delta_{-1r''}\delta_{1q''}\delta_{s''p''} + (\frac{r''}{2} + \frac{s''}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4})\delta_{s''p''}\delta_{r''q''})] \end{aligned} \quad (4.47)$$

A térpályák ortonormáltsága miatt a geminálokban szereplő, összesen négy térpálya közül legalább kettő-kettő, vagy mind a négy azonos kell, hogy legyen. Ez alapján két típusra oszthatók a nem nulla mátrixelemek. Az egyik esetben mind a négy térpálya megegyezik, egy geminálon belül az egyik  $\alpha$ , a másik  $\beta$  spinfüggvénnyel szorzódik, azaz

$$g_{pq} = \varphi_{p'}\alpha\varphi_{p'}\beta - \varphi_{p'}\beta\varphi_{p'}\alpha = g_{rs}.$$

Ekkor a (4.47) formulába való behelyettesítéssel megkapható, hogy a mátrixelem:

$$t_{p,q;r,s} = \frac{3}{N-1} - 3.$$

4.2. Táblázat: A  $\hat{t}$  operátor néhány mátrixeleme geminál bázisban, bővebb magyarázat a szövegben

$\sigma_p''$	$\sigma_q''$	$\sigma_r''$	$\sigma_s''$	$t_{pqrs}$
$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$1 + \frac{3}{N-1}$
$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$1 + \frac{3}{N-1}$
$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\frac{3}{N-1} - 1$
$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\frac{3}{N-1} - 1$
$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	2
$\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	2

A másik eset kicsit bonyolultabb. A két geminálban a térpályák egymással páronként megegyeznek, de egy geminálon belül különbözőek és a spinfüggvények minden kombinációjára külön meg kell vizsgálnunk a mátrixelemet. Tehát:

$$g_{pq} = \varphi_{p'} \sigma_{p''} \varphi_{q'} \sigma_{q''} - \varphi_{q'} \sigma_{q''} \varphi_{p'} \sigma_{p''},$$

és

$$g_{rs} = \varphi_{p'} \sigma_{r''} \varphi_{q'} \sigma_{s''} - \varphi_{q'} \sigma_{s''} \varphi_{p'} \sigma_{r''}.$$

Az ezen geminálok közti nemeltűnő mátrixelemeket a spinfüggvények feltüntetésével a (4.2.) táblázatban foglaltuk össze. Mindezek ismeretében a  $t_{pqrs}$  mátrixelemek mindegyike megadható, a sűrűségmátrix segítségével pedig az  $S^2$  várható érték kiszámítható a (4.42) formula szerint. A spin négyzetének ismerete két szempontból lehet hasznos.

A  $\{\hat{H}, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$  operátorok kölcsönösen felcserélhetőek, vagyis van közös sajátfüggvény-rendszerük. Ebből következik, hogy a Hamilton-operátor egy nemdegenerált sajátértékéhez tartozó sajátfüggvénye egyben spin-sajátfüggvény is. Az  $S_z$  sajátérték ebből a szempontból nem nagyon érdekes. Ugyanis minden Slater-determináns sajátfüggvénye az  $\hat{S}_z$  operátornak, így az azonos  $S_z$  sajátértékhez tartozó determinánsokból képzett lineárkombináció maga is  $S_z$  sajátfüggvény lesz. Ennek teljesülését a minimumkeresés megfelelő indításával biztosíthatjuk, mert a Hamilton-operátor különböző  $S_z$  sajátértékű determinánsok közti mátrixelemei mind eltűnnek. Nem viselkedik azonban ilyen kellemesen az  $S^2$  sajátérték. A Slater-determinánsok ugyanis általában nem  $\hat{S}^2$  sajátfüggvények, csak bizonyos lineárkombinációik. Kérdés az, hogy pusztán az energia szerinti minimumkereséssel eljutunk-e olyan c vektorhoz,

amely  $\hat{S}^2$  sajátfüggvényt ír le. Mint ismeretes, az elmélet szerint igen, ennek teljesülni kell. Hogy valóban teljesül-e, azt megvizsgálhatjuk az  $S^2$  sajátérték kiszámításával és annak a lehetséges értékekkel való összehasonlításával.

Előfordul, hogy adott spinű állapotra végzünk számítást. Ekkor az  $S^2$  függvény segítségével tudunk olyan mellékfeltételt szabni a minimumkeresésre, ami a spint biztosítja.

## 5. Fejezet

# Alkalmazások atomokra és molekulákra

Ez a fejezet az előzőekben leírt módszer elektronkorreláció és korrelációs energia számítására történő alkalmazásairól szól. [98, 99, 100, 101, 102, 103, 104]

### 5.1 Előkészítés

A szükséges bázisfüggvényeken vett egy- és kételektron integrálokat valamint a molekulapályák lineárkombinációs együtthatóit tartalmazó mátrixot (MO-mátrix) standard kvantumkémiai szoftverek (Hondo7.0, Gaussian94) outputjából olvastuk ki. Ez úgy történt, hogy egy RHF számolást végeztünk velük. Így egyúttal megkaptuk az RHF energiát és a magtaszítási energiát is, amit fel is használtunk a későbbiekben a korrelációs energia kiszámolására (illetve becslésére, l. 1.5 fejezet). Ismét hangsúlyozzuk, hogy korrelációs energia alatt (a szóhasználat egyszerűsítése céljából) e dolgozat hátralevő részében mindig egy adott véges bázisban számolt FCI-energia és HF-energia különbségét értjük:

$$E_{corr}^b = E_{FCI}^b - E_{HF}^b, \quad (5.1)$$

itt a  $b$  felső index az adott véges bázisra utal.

A minimumkeresésekhez az LBFGS-B szubrutin-csomagot használtunk. Ez nem más, mint egy BFGS módszer [30] 'limited-memory' implementációja. Az eljárás nagy előnye, hogy igen takarékosan bánik a számítógép memóriájával, ezért nagy méretű nemlineáris optimalizációs feladatok megoldására is alkalmas. A Hess-mátrixot és a

célfüggvény szerkezetének ismeretét nem használja fel. A H-mátrix tárolására felhasznált memória a változók számától lineárisan függ. Az eljárás korlátozott keresést is képes végezni. Az LBFGS-B módszer részletes leírása a [86] dolgozatban olvasható.

A fent említett részek kivételével elvégeztem a számítási módszerek algoritmusba szervezését, implementálását és tesztelését. A kódot Fortran77 nyelven írtam. Az így előálló programokkal hoztam létre az e fejezetben szereplő eredményeket.

A programozást és a számítások döntő többségét egy 400MHz frekvenciájú processzorral és 256Mb RAM-mal rendelkező számítógéppel végeztem, duplapontos aritmetikával.

## 5.2 Korrelációs energiák számítása atomokra és molekulákra

Az első számszerű eredmények, amelyeket kiszámoltunk különböző molekulák alapállapotára vonatkozó korrelációs energiák voltak. Ezekben a számításokban minimális bázist használtunk (STO-3G). A molekulák geometriája rögzített volt a számolás során, megegyezett az STO-3G bázissal számolt HF-energiát minimalizáló magkonfigurációval.

A Slater-determinánsokat megszámoztuk, a HF alapállapotú Slater-determináns sorszáma 1. A  $c$  szerinti minimumkeresés kezdő vektora az  $(1, 0, 0, \dots, 0)$  vektor volt, ami megfelel a HF-determinánsnak. A minimumkeresés megállási feltétele valójában két, *vagy* kapcsolattal összekötött feltétel volt. Az egyik azt vizsgálta, hogy két egymást követő iterációs lépésben számolt függvényértékek (energiák, Hartree egységben kifejezve) különbsége egy előre megadott határ ( $fvtol$ ) alatt van-e. Ezt a határt mi a gépi pontosság 10-szeresére állítottuk be, ami gépünk esetén  $1.22 \cdot 10^{-18}$  volt. A másik feltétel a függvényérték  $c$  szerinti gradienseinek a minimumkereső által generált legutolsó keresési altérre (speciális esetben irányra) vett vetületének normáját vizsgálta, hogy az kisebb-e, mint egy előre megadott küszöb ( $pgtol$ ). Ezt a határt mi  $10^{-20}$ -ra állítottuk be, tehát olyan kicsire, hogy a gép számolási pontossága alá esik, így a minimumkeresés megállításkor várhatóan nem ez lesz a döntő. A megállási feltétel tehát így formulázható:

$$E_{k-1} - E_k \leq fvtol \vee \nabla_c E_k \leq pgtol . \quad (5.2)$$

5.1. Táblázat: A minimális bázissal végzett számítások eredményei. Az elektronok száma (N), az egyrészcsekbázis mérete (M), a Slater-determinánsok terének dimenziója, HF elektron-energiák ( $E_{HF}$ ), a minimális energiák ( $E(c_{min})$ ), a gradiens normája a minimumban, a minimumkeresésre felhasznált gépidő ( $t_{CPU}$ ). Az energiák Hartree egységekben értendők. [102]

	N	M	$\binom{M}{N}$	$E_{HF}$	$E(c_{min})$	$ \nabla E(c) $	$t_{CPU}(s)$
Li	3	10	120	-7.31552600556	-7.31583657689	$3 \cdot 10^{-14}$	0.05
LiH	4	12	495	-8.91409693612	-8.93323540871	$4 \cdot 10^{-8}$	1.36
Li <sub>2</sub>	6	20	38760	-16.4044437420	-16.4329682789	$5 \cdot 10^{-7}$	9214
C	6	10	210	-37.1983925465	-37.2187335341	$3 \cdot 10^{-7}$	2.25
HF	10	12	66	-103.743255848	-103.76939252	$2 \cdot 10^{-6}$	7.05
H <sub>2</sub> O	10	14	1001	-838718124789.	-83.926342343	$8 \cdot 10^{-7}$	258
NH <sub>3</sub>	10	16	8008	-67.1927778405	-67.261918910	$2 \cdot 10^{-6}$	5038
CH <sub>4</sub>	10	18	43758	-53.2482272262	-53.326493161	$1 \cdot 10^{-6}$	50331

5.2. Táblázat: Az 5.1. táblázatban feltüntetett eredményekhez vezető minimumkeresések jellemző adatai: a változók száma ( $\binom{M}{N}$ ), az iterációk száma ( $K_{iter}$ ), a c vektor nem nulla komponenseinek száma a minimumban ( $K_c$ ).

	$\binom{M}{N}$	$K_{iter}$	$K_c$
Li	120	6	8
LiH	495	42	69
Li <sub>2</sub>	38760	73	2856
C	210	24	7
HF	66	54	18
H <sub>2</sub> O	1001	76	133
NH <sub>3</sub>	8008	66	2374
CH <sub>4</sub>	43758	44	14629

5.3. Táblázat: A nem minimális bázissal végzett számítások eredményei. Az elektronok száma ( $N$ ), az egyrészecskebázis mérete ( $M$ ), a Slater-determinánsok terének dimenziója, HF elektron-energiák ( $E_{HF}$ ), a minimális energiák ( $E(c_{min})$ ), és megadtuk a korrelációs energiát is ( $E_{corr}$ ). Az energiák Hartree egységekben értendők.

	N	M	$\binom{M}{N}$	$E_{HF}$	$E(\tilde{c}_{min})$	$E_{corr}$
C /DZV/	6	18	18 564	-37.3639718827	-37.4172729816	-0.053301099
C /DZP/	6	30	593 775	-37.3655028240	-37.4566423179	-0.091139494
C /TZV/	6	40	3 838 380	-37.3687158542	-37.4806636887	-0.111947835
C /6-311+G/	6	34	1 344 904	-37.6002978119	-37.7464656168	-0.146167807
H <sub>2</sub> O /DZV/	10	26	5 311 735	-85.2500580395	-85.3911841411	-0.141126102

Azt tapasztaltuk, hogy a minimumkeresés igen kevés lépéssel elérte a megállási feltételeket. A 5.1. és 5.2. táblázatban összefoglaltuk a számításaink során végzett minimumkeresések legfontosabb adatait [98, 100, 103] (a 5.1. és a 5.2. táblázatok sorai megfelelnek egymásnak, azaz ugyanarra a számításra vonatkozó adatokat közölnek).<sup>1</sup> A HFMO térpályákat az  $\alpha$  ill.  $\beta$  spinfüggvénnyel szorozva adódtak a spinpályák, amelyek az egyrészecske bázist képezték. A nem minimális bázisokkal végzett számításaink eredményeit a 5.3. táblázatban tüntettük fel.<sup>2</sup>

A minimumkeresés célfüggvénye nem kvadratikus, hanem két kvadratikus függvény hányadosa. Amint az elméleti áttekintésben arról szó esett,  $n$ -változós kvadratikus függvény esetében az eljárás  $n + 1$  lépéssel találja meg a minimumot. Általános, nem kvadratikus esetben is legalább ennyi iterációs lépést várnánk a minimumkeresés során. Látható, hogy ennél lényegesen kevesebb lépéssel kielégítő módon megközelítettük a

<sup>1</sup>A 5.1. táblázat utolsó oszlopában szereplő időadatoknál ( $t_{CPU}$ ) már jobb eredmények is vannak. Az algoritmus újraszervezésével, illetve 400MHz helyette 800MHz frekvenciájú processzorral ugyanezekre a számításokra rendre az alábbi gépidők adódnak (s egységben): 0.03, 0.5, 143, 0.3, 0.8, 7.2, 176, 963.

<sup>2</sup>A DZV, DZP, TZV double- ill. triple-zeta Dunning-féle bázisok, a P polarizációs függvényekre utal. Bár elsődleges célunk most nem a korrelációs energiák minél pontosabb meghatározása volt, hanem az algoritmus vizsgálata, mindenképpen rámutatunk, hogy az 5.3. táblázat tanúsága is igazolja az egyébként ismert tényt, hogy a kapott eredményeket jelentősen befolyásolja az egyrészecske bázis minősége.



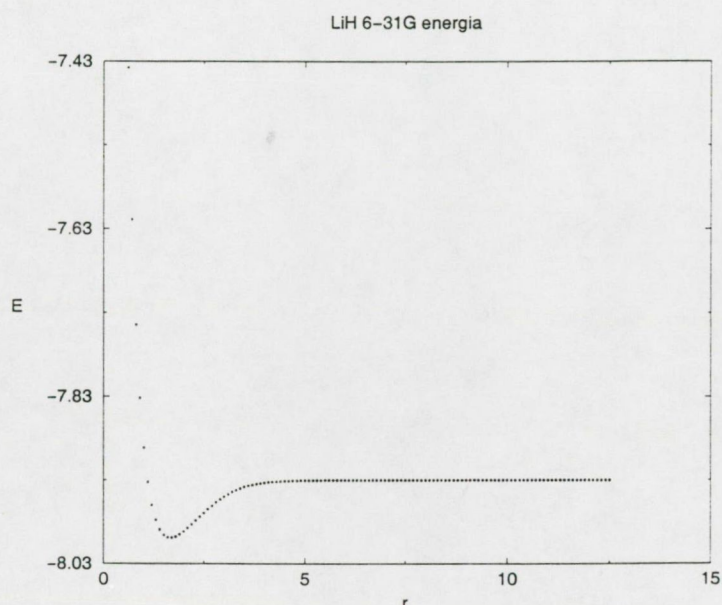
minimumot, vagyis a minimumkeresés szempontjából igen kedvező alakú az energia-funkcionál.

Fizikai megfontolások alapján nyilvánvaló, hogy a HF-determináns az alapállapotú FCI hullámfüggvényben nagy súllyal fog szerepelni. Más szóval a globális minimumhoz viszonylag közel eső pontból indítottuk a minimumkeresést. Ez egyfelől azért fontos, mert megóvjá az eljárást attól, hogy (a globális minimumnál magasabban fekvő) lokális minimumokba tévedjen, amelyek nyilván nem az általunk keresett alapállapotnak felelnének meg. Másfelől, mivel minimumkeresésünk véges pontosságú, nem mindegy, hogy a minimumtól milyen messze van a kiindulási vektor. A másik körülmény, ami miatt viszonylag kevés lépéssel érhető el a minimum, a spinpályákból felépített Slater-determinánsok által kifesztett tér sajátosságaiból adódik. Tudjuk, hogy spin- és (esetleges) térszimmetriák fellépte miatt a Hamilton-mátrix elemei bizonyos determinánsok között eltűnnek. Ez az általunk alkalmazott eljárásban úgy jelenik meg, hogy az energia gradiensének az ilyen bázisvektorokra vett vetülete mindig nulla lesz. Vagyis, a minimumkereső eljárás eleve nem is "érzékel" a tér azon részét amelyek szimmetria okokból nem járulnak hozzá az alapállapotú hullámfüggvényhez. Az 5.2. táblázatban látható a minimumba mutató  $c$  konfigurációs együttható vektor nem nulla elemeinek száma és a minimum eléréséhez szükséges lépések száma. A táblázatból leolvasható, hogy kevesebb iterációs lépéssel eléri a megállási feltételeket, mint ahány nemeltűnő komponense van a minimumban az együtthatóvektornak. Ebből látszik, hogy mind a célfüggvény általunk választott alakja, mind a minimumkeresés módszere és kezdő vektora szerencsés választásnak bizonyult, és összességében igen hatékony meghatározását teszik lehetővé az alapállapotú sűrűségmátrixnak.

## 5.3 Potenciálgörbék

A molekula energiájának a magkoordinátáktól való függése (potenciálfelület) szoros kapcsolatba hozható a molekula számos fizikai jellemzőjével (pl. forgási-rezgési színekép, aktiválási energiák, reakcióutak stb.). A korrelációs energia figyelembevétele jelentősen befolyásolhatja a kapott potenciálfelület alakját. Az előző fejezetben a potenciálfelület egy pontját számoltuk ki. Kétatomos molekulák esetén az atommagok egymáshoz viszonyított helyzete egyetlen paraméterrel, a magtávolsággal megadható, a potenciálfelület egy potenciálgörbévé egyszerűsödik. Módszerünkkel kiszámoltuk a LiH és Li<sub>2</sub> molekulák potenciálgörbéit, egyúttal minden ponthoz kiszámoltuk a molekula

5.1. ábra: A LiH molekula alapállapotú energiájának ( $E$ , Hartree) függése a magtávolságtól ( $r$ , Å).



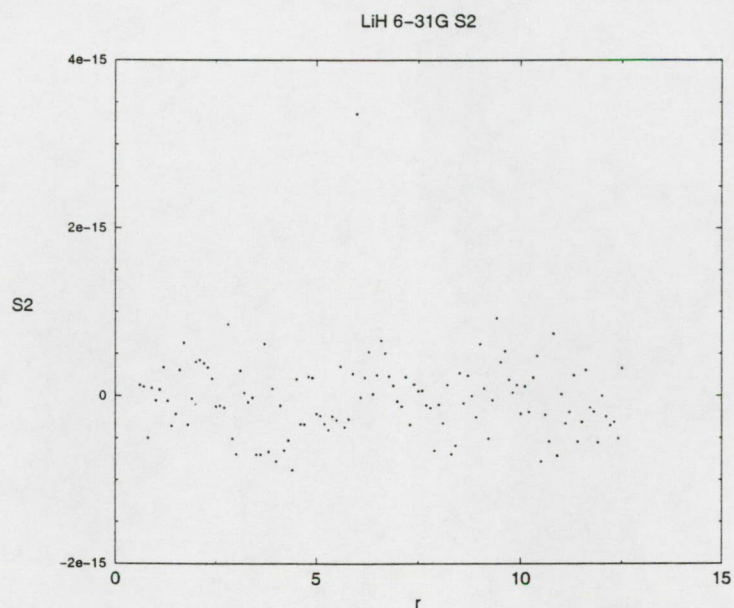
spinjét is.

A LiH molekula esetén 6-31G bázist használtunk, a bázisfüggvények száma 22, az elektronok száma 4, és  $\binom{M}{N} = 7315$ . A minimumkeresést minden egyes pont esetében a  $\mathbf{c} = (1, 0, \dots, 0)$  vektorból (HF alapállapot) indítva, a megállási feltételeket az előző fejezetben leírtakkal azonosan beállítva az alábbi 5.1. és 5.2. ábrákon összefoglalt eredményeket kaptuk.

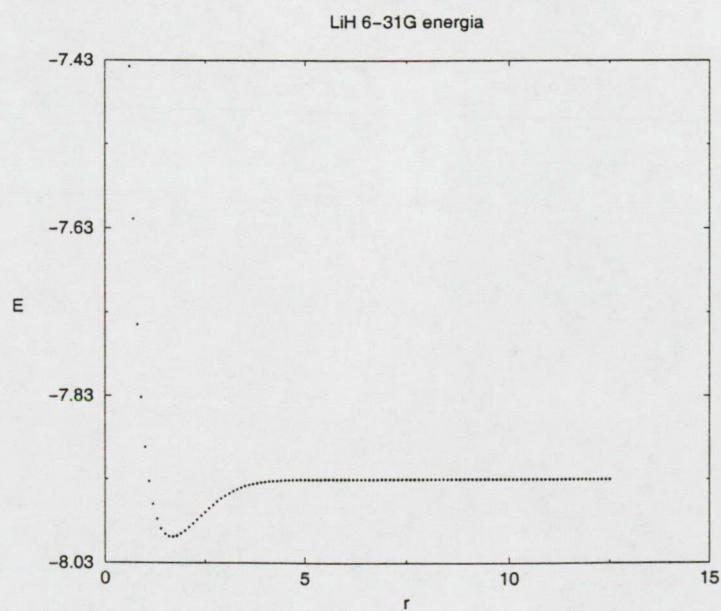
A potenciálgörbét meghatároztuk úgy is, hogy a görbe pontjait továbbra is egymástól függetlenül számoltuk, de a minimumkeresést a  $\mathbf{c}_0 = a \cdot (1, 1, \dots, 1)$  kezdővektorral indítottuk ( $a$  egy normáló tényező). Ebben az esetben az előzőtől különböző eredményt kaptunk, amit a 5.3. és 5.4. ábrákon mutatunk be.

Megpróbáltuk kiszámítani az  $S = 1$  kvantumszámú állapothoz tartozó potenciálgörbét úgy, hogy a legnagyobb magtávolságtól ( $12.5 \text{ Å}$ ) haladtunk a kisebbek felé és az egyes minimumkeresések kiinduló  $\mathbf{c}$  vektorai az előző pontbeli, minimális energiának megfelelő vektorok voltak. Ezzel az eljárással azonban nem sikerült végighaladni az  $S = 1$  görbén. Amikor az  $S = 1$  spinhez tartozó pontok számottevően az  $S = 0$ -hoz tartozó energiagörbe fölé kerültek, akkor a minimumkeresés már az alacsonyabb energiájú görbén elhelyezkedő pontoknak megfelelő minimumokat találta meg.

5.2. ábra: A LiH molekula alapállapotában számított  $S^2$  várható érték ( $\hbar^2$  egységben) különböző magtávolságoknál ( $r$ , Å).

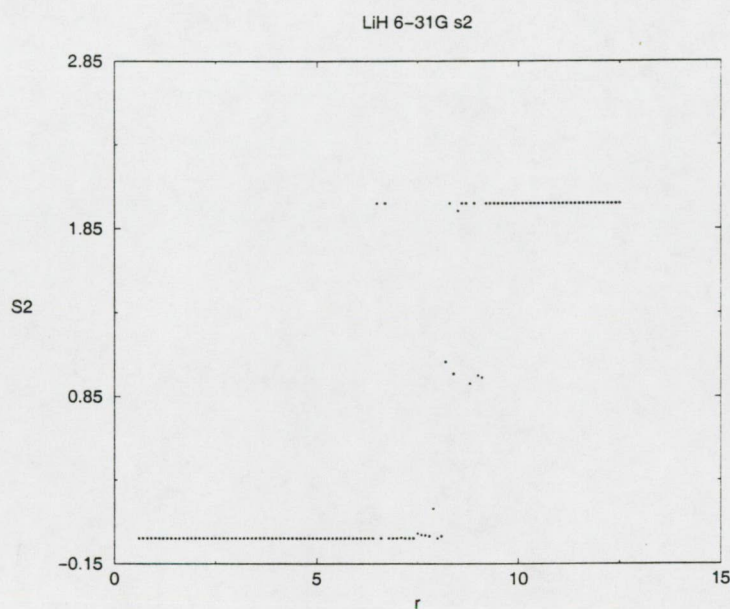


5.3. ábra: A LiH molekula energiájára ( $E$ , Hartree) kapott eredmények abban az esetben, ha a minimumkeresést a  $\mathbf{c} = (1, \dots, 1)$  vektorból indítjuk.





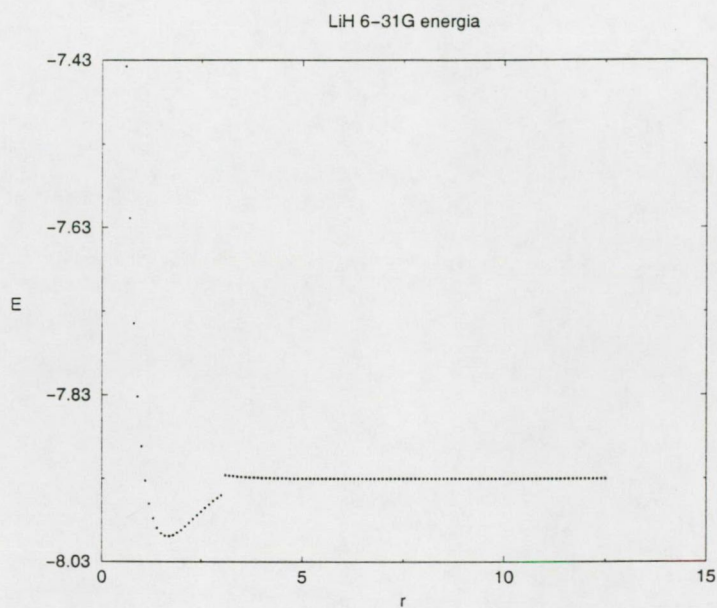
5.4. ábra: A LiH molekula spin négyzetére ( $S^2$ ,  $\hbar^2$ ) kapott eredmények abban az esetben, ha a minimumkeresést a  $\mathbf{c} = (1, \dots, 1)$  vektorból indítjuk.



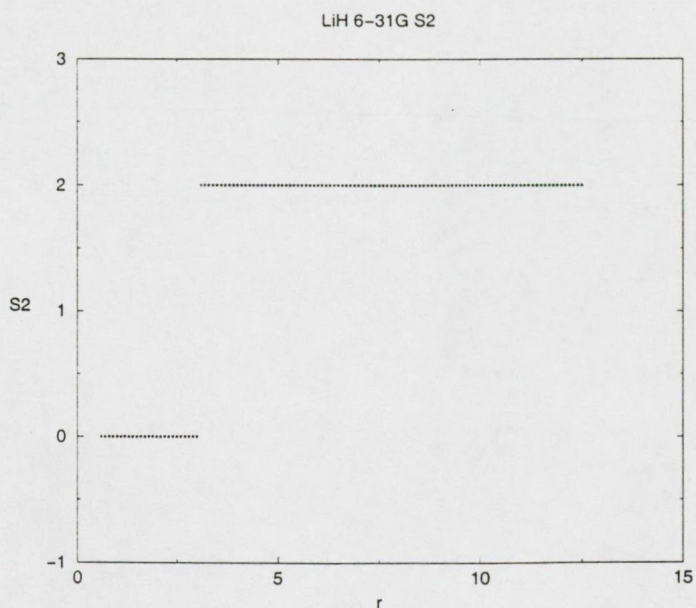
Ezt láthatjuk a 5.5. és a 5.6. ábrákon.

Ha a 5.3. és a 5.5. ábrák görbéit egy grafikonra rajzoljuk (5.7. ábra), akkor szemmel látható, hogy nagy magtávolságnál a két görbe egybeesik.

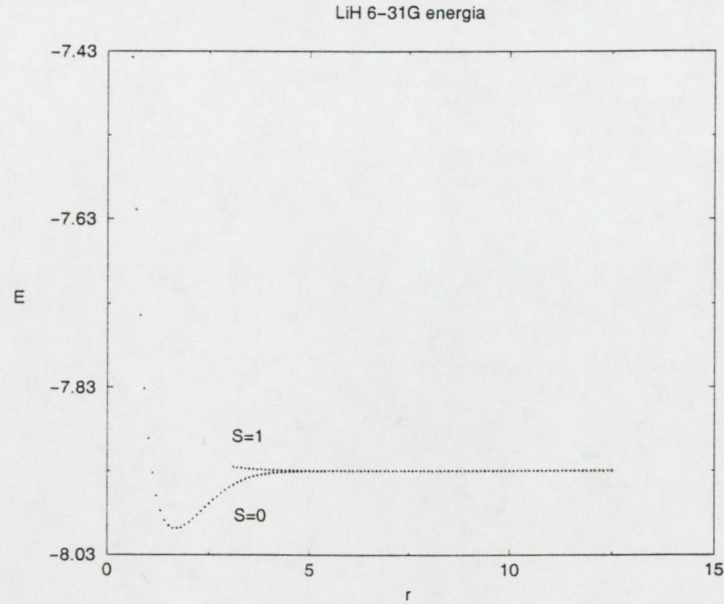
5.5. ábra: A LiH molekula  $S = 1$  állapotára kapott energiák ( $E$ , Hartree) a legnagyobb magtávolság felől kezdve, a minimumkeresést mindig az előző pontban kapott minimumnak megfelelő  $c$  vektorból indítva, azaz "visszafelé" számolva.



5.6. ábra: A LiH molekula spin négyzetére ( $S^2$ ,  $\hbar^2$ ) kapott eredmények, amikor "visszafelé" számoltunk (magyarázat az 5.5. ábra feliratában).





5.7. ábra: A LiH molekula  $S = 0$  és  $S = 1$  spinű állapotainak energiája ( $E$ , Hartree).

A nagyobb spinű görbét úgy sikerült meghatározni, hogy a minimumkeresést más célfüggvénnyel végeztük. A (4.1) célfüggvényt kiegészítettük egy, a spin négyzetét tartalmazó taggal:

$$U(\mathbf{c}) = \frac{\text{Tr}\{K\Theta\}}{|\mathbf{c}|^2} + w \left( \frac{\text{Tr}\{T\Theta\}}{|\mathbf{c}|^2} - S_0^2 \right)^2. \quad (5.3)$$

Itt  $S_0^2$  egy előre megadott és rögzített szám, a kívánt spin négyzet sajátérték,  $w$  pedig egy súlyozó tényező. Használva az

$$F = \text{Tr}\{K\Theta\}, \quad E = \frac{F}{|\mathbf{c}|^2}, \quad s^2 = \text{Tr}\{T\Theta\} \quad \text{és} \quad S^2 = \frac{s^2}{|\mathbf{c}|^2} \quad (5.4)$$

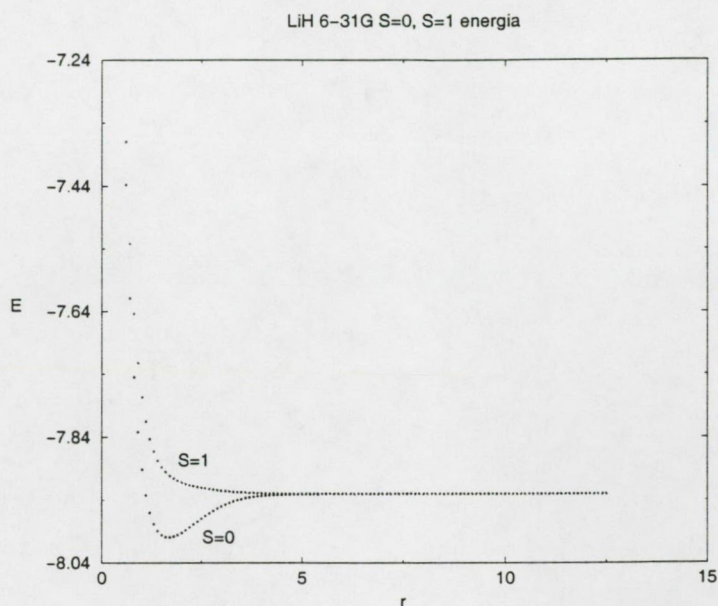
jelöléseket, ennek a célfüggvénynek a  $\mathbf{c}$  szerinti gradiense így írható:

$$\nabla_{\mathbf{c}} U(\mathbf{c}) = \frac{\nabla_{\mathbf{c}} F - 2E\mathbf{c}}{|\mathbf{c}|^2} + 2w(S^2 - S_0^2) \frac{\nabla_{\mathbf{c}} s^2 - 2S^2\mathbf{c}}{|\mathbf{c}|^2}. \quad (5.5)$$

A  $\nabla_{\mathbf{c}} s^2$  kiszámítása az  $E$  gradiensével analóg módon történik (l. 4.1 fejezet), csak ebben az esetben a  $K$  mátrix helyett a 4.8 fejezetben definiált  $T$  mátrixot kell használnunk. A  $w$  súlyozó tényezőt a HF energia abszolút értékével tettük egyenlővé. Az eredményül kapott görbét az  $S^2 = 0$  görbével együtt ábráztuk az 5.8. ábrán.

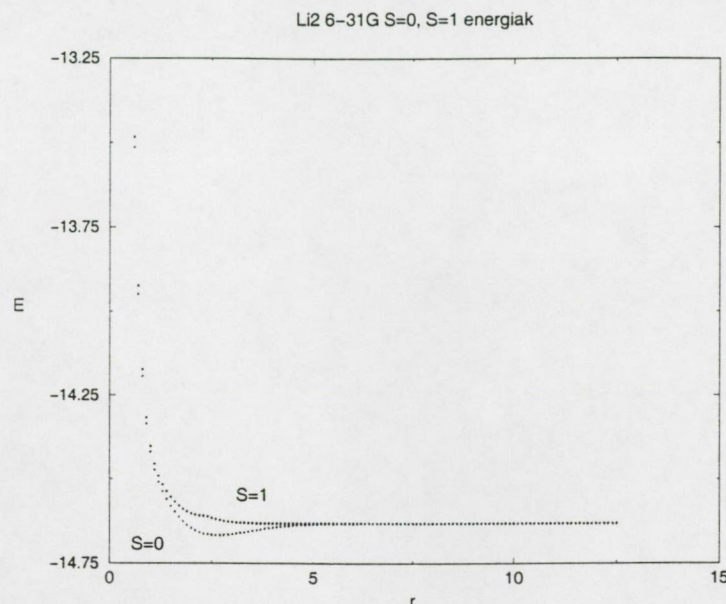
Hasonló vizsgálatot végeztünk a  $\text{Li}_2$  molekulán. Az RHF számoláshoz STO-3G bázist használtunk. A bázisfüggvények száma 20, az elektronoké 6,  $\binom{M}{N} = 38760$ . A 5.9. ábra mutatja a két különböző spinhez tartozó potenciálgörbét.

5.8. ábra: A LiH molekula  $S = 0$  és  $S = 1$  kvantumszámokhoz tartozó potenciálgörbéi.



Végül megjegyezzük, hogy az (5.3) definícióval fentebb bevezetett célfüggvénnyel végzett minimumkeresés az  $S_0$  kvantumszámú állapotok közül a legkisebb energiához tartozót találja meg. A molekula minden gerjesztett állapotához, az azonos spinűekhez is más-más potenciálgörbe tartozik, amelyek keresztezhetik is egymást. Ilyen esetben az  $U(c)$  célfüggvénnyel számolt potenciálgörbén "lépcsőt" figyelhetünk meg, azaz a két görbe metszéspontjában a kapott potenciálgörbe meredeksége nem folytonosan változik. Egy ilyen esetet figyelhetünk meg az 5.9. ábrán, a  $\text{Li}_2$  molekula  $S = 1$  kvantumszámhoz tartozó potenciálgörbéjén.



5.9. ábra: A Li<sub>2</sub> molekula  $S = 0$  és  $S = 1$  spinhez tartozó potenciálgörbéi.

## 5.4 A B-algoritmussal kapott eredmények

A B-algoritmussal kapcsolatosan a legfontosabb kérdés, amit tisztázni kellett az, hogy valóban FCI ekvivalens-e és az új paraméterek bevezetése hogyan befolyásolja a konvergenciasebességet. E kérdéskör tisztázására megvizsgáltuk az azonos kezdőfeltételekkel indított C- és B-algoritmussal történő minimumkeresésekkel kapott energiákat, a gradienseket a minimumban és a felhasznált gépidőt. A gradiensek vizsgálatára az alábbi

$$\epsilon = \cos(\nabla \text{Tr}\{K\Theta\}(\mathbf{c}); \mathbf{c}) + 1 \quad (5.6)$$

menyiséget használtuk. A minimumban az energia (Rayleigh-hányados)  $\mathbf{c}$  szerinti gradiense eltűnik ugyan, de az  $F(\mathbf{c} = \text{Tr}\{K\Theta\})$  másodrendű homogén függvényé nem, ennek gradiense pont ellenkező irányú a  $\mathbf{c}$  vektorral. Így a két vektor által bezárt szög koszinusza  $-1$  a minimumban, az  $\epsilon$  pedig nulla. Az  $\epsilon$  nullától való eltérése méri tehát azt, hogy mennyire pontosan közelítettük meg a minimumot. Vizsgálataink céljára a szénatomot, a víz- és az ammónia molekulákat választottuk, eredményeinket a 5.4. táblázat mutatja. [102] A minimumkeresés végén  $\epsilon$  minden esetben kisebb volt, mint  $10^{-15}$ , ezért azt nem tüntettük fel a táblázatban.

A táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy a két eljárás azonosan jó eredményeket szolgáltatott. A minimumot mindkettő megfelelő pontossággal találta meg. A kapott



5.4. Táblázat: A minimumkereséssel kapott elektron-energiák ( $E(c)$  ill.  $E(b)$ ) Hartree egységekben, feltüntetettük a gépidőket is ( $t_c$  és  $t_b$ ) másodpercben.

	$E(\vec{c})$	$t_c$	$E(\vec{b})$	$t_b$
$C_{(STO-3G)}$	-37.21873353415815	2.25	-37.21873353415826	4.5
$C_{(DZ)}$	-37.41727298157322	2057	-37.41727298157323	674
$H_2O_{(STO-3G)}$	-83.93598674062193	258	-83.93598674062230	198
$NH_3_{(STO-3G)}$	-67.274647805818090	12046	-67.274647805818242	2560

energiákban mutatkozó különbség a numerikus hibák nagyságrendjébe esik. A B-algoritmussal a négyből három esetben, mégpedig a nagyobb feladatok esetén kevesebb gépidőre volt szükség a számításhoz. Megjegyezzük, hogy az idő adatokból messzemenő következtetést levonni nem érdemes, mert a kódokat a fenti eredmények közzététele óta is folyamatosan fejlesztjük. Most azt igazoltuk, hogy a B-algoritmussal megvannak az elmélet alapján várt jó tulajdonságai.

## 5.5 A D-algoritmussal kapott eredmények

A változók számának csökkentésére használtuk a D-algoritmust is. Az  $M$  számú egyrészecske bázisfüggvény ( $B_M$ ) közül kiválasztotunk  $K$  bázisfüggvényt ( $B_k$ ,  $N < k < M$ ) és ezeket használtuk fel a Slater-determinánsok felépítéséhez. Az így kapott  $\binom{k}{N}$  számú Slater-determináns lineárkombinációs együtthatóját variáltuk, ezek összességét tartalmazza a  $d$  vektor. Ugyanakkor a determinánsokat felépítő függvényeket transzformáltuk a  $B_M$  térbeli forgatásokkal, e transzformáció paramétereit jelöltük  $\alpha$ -val. Ezzel az eljárással olyan egyelektron függvényeket állítunk elő, amelyekkel a legjobban lehet közelíteni a korrelációs energiát a  $\binom{k}{N}$  számú determináns lineárkombinációjával.

Az energia  $d$  és  $\alpha$  paraméterek szerinti minimalizálása sok kérdést vet föl. Ha a minimumkeresést egyszerre hajtjuk végre a két paraméter vektor komponensei szerint, akkor azt tapasztaljuk, hogy az eljárás rendkívül lassan konvergál. Ezért mi nem ezt az utat választottuk. Az  $d$  és  $\alpha$  paraméterek szerinti minimumkeresést külön hajtottuk végre.

A  $d$  szerinti minimumkeresés nem más, mint a C-algoritmus, amiről az 5.2 fejezetben megállapítottuk, hogy rendkívül gyorsan konvergál. Az ott leírtak a  $d$  szerinti

minimalizálásra is érvényesek. A megállási feltételeket az ott leírtaknak megfelelően állítottuk be ebben az esetben is.

Az energia az  $\alpha$  paraméterektől azok szögfüggvényein keresztül függ, vagyis nem mutat hasonlóságot a minimumkeresés szempontjából kedvező homogén függvényekkel. Az  $\alpha$  komponensei szerint külön-külön végezzük a minimumkeresést. Azt a komponenszt változtatjuk, amelyik szerint aktuálisan a leggyorsabban változik az energia. Addig folytatjuk az eljárást, amíg az energia  $\alpha$  szerinti gradiense egy határ alá nem kerül. <sup>3</sup>

A könnyebb áttekinthetőség kedvéért itt felvázoljuk a minimumkeresés algoritmusát, s majd alább részletesen leírjuk. A két paraméter-vektor szerinti gradiens ( $\nabla_{\alpha}E$ ,  $\nabla_dE$ ) normáját fogjuk vizsgálni annak eldöntésére, hogy abbahagyhatjuk-e a minimumkeresést. Az eljárás akkor áll le, ha az aktuális  $\{d, \alpha\}$  értékeknél mindkét gradiens normája kisebb egy előre megadott és rögzített számnál (GLIMIT). Tekintsük át az eljárás lépéseit.

1. START, Kezdeti értékek megadása, LOGD=.true., LOGA=.true.

2. IF  $|\nabla_dE| \leq \text{GLIMIT}$  THEN  
LOGD=.false.  
GOTO 4  
ENDIF

3.  $\min_d E(d, \alpha)$ ,  $\alpha = \text{const.}$

4. IF  $|\nabla_{\alpha}E| \leq \text{GLIMIT}$  THEN  
LOGA=.false.  
GOTO 10  
ENDIF

5. LOGD=.true.

6. GLIMA =  $|\nabla_{\alpha}E|/2$

---

<sup>3</sup>Ez a minimalizálási feladat hasonlóságot mutat a molekulapályák Edminston-Ruedenber kritérium alapján történő lokalizációjával. Az  $\alpha$  szerinti rész-minimumkeresés ilyen megvalósítása a lokalizáció egyik standard technikája.

7. megkeressük a  $\nabla_{\alpha}E$  legnagyobb komponensét, ennek indexe  $a$
8.  $\min_{\alpha_a} E(\mathbf{d}, \alpha)$ ,  $\mathbf{d} = \text{const.}$ ,  $\alpha_b = \text{const.} \forall b \neq a$
9. GOTO 7 mindaddig, amíg  $|\nabla_{\alpha}E| > \text{GLIM}$
10. IF (LOGD.AND.LOGA) GOTO 2
11. END

A 2.-10. lépések összességét a későbbiekben "minimumkeresési ciklus"-nak hívom, a 3. és a 6-9. lépéseket pedig "rész-minimumkeresés"-nek. A LOGC és a LOGA két logikai változó, amelyek értéke attól függ, hogy az energia  $c$  illetve  $\alpha$  szerinti gradienseinek a normája hogyan viszonyul az előre megadott és rögzített GLIMIT számhoz. Az eljárás akkor áll le, amikor mind a két gradiens norma egyidejűleg kisebb, mint GLIMIT. A GLIMA az  $\alpha$  szerinti rész-minimumkeresést kontrollálja. Lehetne állandó, azonban célszerűbbnek láttuk minden részminimumkeresés alkalmával a kiindulási gradiens segítségével megadni. A  $\mathbf{d}$  és  $\alpha$  szerinti rész-minimumkeresések ugyanis befolyásolják a másik paramétervektor szerinti gradienst. Különösen a számítás kezdetén, amikor még nagy mértékben változnak a paraméterek felesleges a rész-minimumkeresések nagy pontossággal való végrehajtása. A GLIMA szabályozásával tehát számítási munkát takarítunk meg.

Számításainkat először víz, ammónia és metán molekulára végeztük el minimális bázissal. A korrelációs energiát az adott bázisban a C-algoritmussal határoztuk meg, majd vizsgáltuk, hogy ennek mekkora hányadát kaptuk meg a D-algoritmussal. Eredményeinket az 5.5., az 5.6. és az 5.7. táblázatokban foglaltuk össze. Megadtuk az egyes esetekben a minimumkeresési ciklusok számát is.

További vizsgálatainkat a vízmolekulán végeztük. Double zeta bázist használtunk, amivel az egyelektron függvények száma 26, az elektronok száma 10,  $\binom{M}{N}$  pedig 5311735. A C-algoritmussal elvégeztük az összes Slater-determináns terében a minimumkeresést, ezzel megkaptuk a FCI energiát. Ehhez az energiához viszonyítjuk a többi eredményt. Az  $\alpha$  vektor komponenseinek a száma 156. A 5.8. táblázatból látszik, hogy a variációs paraméterek számának  $k$ -val való gyors csökkenése ellenére a korrelációs energiának viszonylag nagy hányadáról képes számot adni ez a módszer. A 5.10. ábrán szmléltettük a változók számának változását az altér  $k$  dimenziójának

5.5. Táblázat: A D-algoritmussal kapott eredmények a vízmolekulára. A felső táblázatban a C-algoritmussal kapott eredmények láthatók. (*Nit*: az iterációk száma, *E*: az elektron energia,  $E_{corr}$ : a korrelációs energia az adott bázisban). Az alsó táblázatban *Nck* a minimumkeresési ciklusok száma. Az energiákat Hartree egységekben adtuk meg.

$M$	$N$	$\binom{M}{N}$	$E$	<i>Nit</i>	$E_{corr}$
14	10	1001	-83.92634234	62	-0.054529870

$k$	$\binom{k}{N}$	<i>Nck</i>	$E^k$	$E_{corr}^k$	$E_{corr}^k/E_{corr} * 100$
12	66	5	-83.88733894	-0.015526470	28.47
10	1	1	-83.87181247	0	0

5.6. Táblázat: A D-algoritmussal kapott eredmények az ammónia molekulára. A felső táblázatban a C-algoritmussal kapott eredmények láthatók. (*Nit*: az iterációk száma, *E*: az elektron energia,  $E_{corr}$  a korrelációs energia az adott bázisban). Az alsó táblázatban *Nck* a minimumkeresési ciklusok száma. Az energiákat Hartree egységekben adtuk meg.

$M$	$N$	$\binom{M}{N}$	$E$	<i>Nit</i>	$E_{corr}$
16	10	8008	-67.26191891	66	-0.069141070

$k$	$\binom{k}{N}$	<i>Nck</i>	$E^k$	$E_{corr}^k$	$E_{corr}^k/E_{corr} * 100$
14	1001	9	-67.23489738	-0.042119540	60.91
12	66	5	-67.20301973	-0.01024189	14.81
10	1	1	-67.19277784	0	0

5.7. Táblázat: A D-algoritmussal kapott eredmények a metán molekulára. A felső táblázatban a C-algoritmussal kapott eredmények láthatók. (*Nit*: az iterációk száma, *E*: az elektron energia,  $E_{corr}$  a korrelációs energia az adott bázisban). Az alsó táblázatban *Nck* a minimumkeresési ciklusok száma. Az energiákat Hartree egységekben adtuk meg.

$M$	$N$	$\binom{M}{N}$	$E$	$Nit$	$E_{corr}$
16	10	43758	-53.32649316	44	-0.078265940

$k$	$\binom{k}{N}$	$Nck$	$E^k$	$E_{corr}^k$	$E_{corr}^k/E_{corr} * 100$
16	8008	4	-53.30349577	-0.05526855	70.69
14	1001	7	-53.27430787	-0.02608065	33.32
12	66	8	-53.26420523	-0.015978010	20.41
10	1	1	-53.24822722	0	0

függvényében, és a kapott korrelációs energia relatív eltérését a teljes téren számolt korrelációs energiától szintén a  $k$  függvényében.

Megfigyelhető, hogy double zeta bázissal már a  $k = N$  esetben is a HF energiánál mélyebbre jut az algoritmus, míg minimális bázis esetén nem. Ennek oka az, hogy mi RHF energiát számoltunk, aminél az UHF energia mélyebb, ezt találja meg az algoritmusunk. Minimális bázis esetén azonban a térpályáknak nincs olyan kombinációja, amivel az UHF az RHF energia alá tudna menni. Ezért az 5.5., az 5.6. és az 5.7. táblázatokban külön nem tüntettük föl a HF energiát, mert a  $k = 10$  sorban éppen az szerepel.

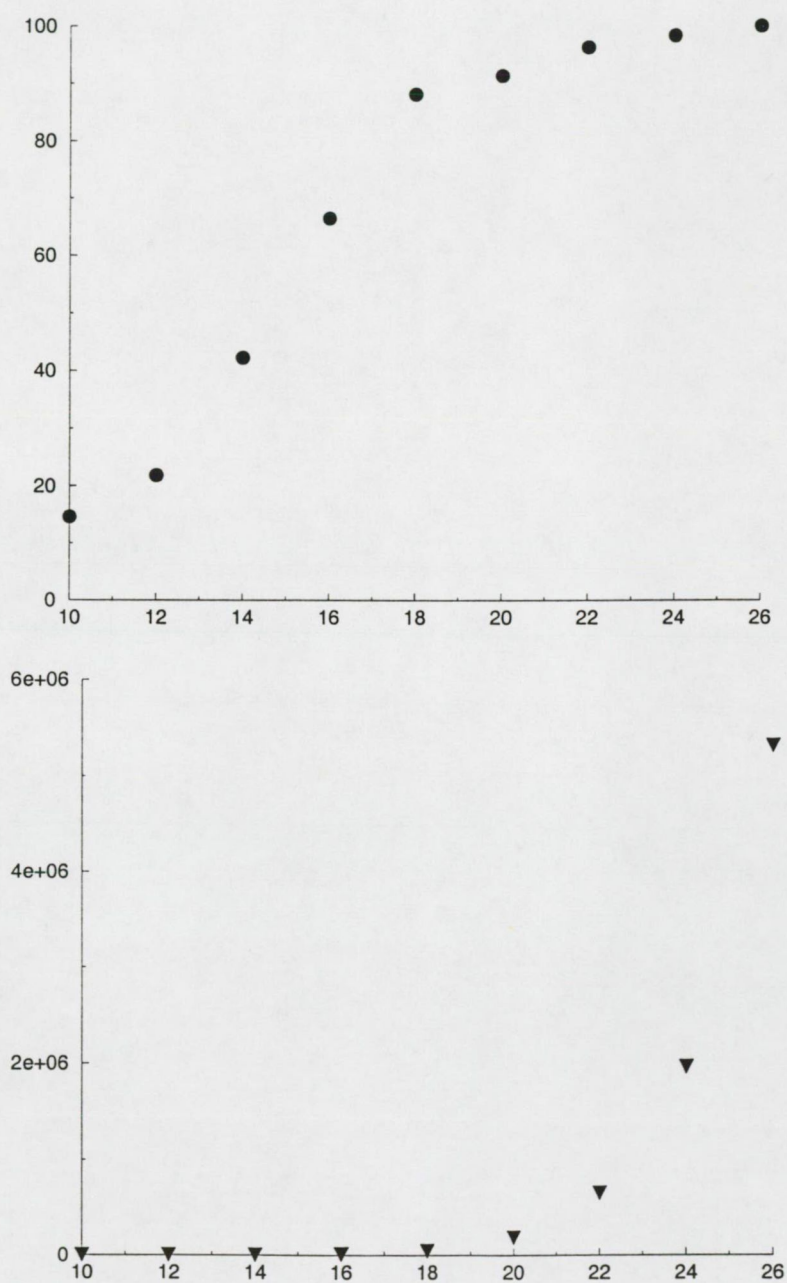
Összefoglalva, a D-algoritmus konvergenciáját az  $\alpha$  paraméterek szerinti minimumkeresés rontja ugyan, azonban ez az eljárás a változók számának jelentős csökkentése esetén is számot ad a korrelációs energia nagy hányadáról, a  $B_M$  feletti Slater-determinánsok terében számolt FCI energiát tekintve viszonyítási alapnak. A változók száma széles skálán szabályozható. A módszer méretkonzisztens. Megfordítva a gondolatsort, a D-algoritmus alkalmas arra, hogy a  $k$  állandó értéken tartása mellett az egyrészesecske bázis méretét növelve kapjunk mélyebb energiát. Ilyen módon a változók száma csupán  $M^2$ -tel arányosan növekszik, nem pedig a binomiális együtthatók szerint.

5.8. Táblázat: A vízmolekulára double zeta bázissal végzett számítások fontosabb paraméterei és eredményei. A felső táblázatban a teljes egyrészcseke bázis felett képzett Slater-determinánsok terében végzett számítás eredményét ( $M$ : egyelektron bázis mérete,  $Nit$ : az iterációs lépések száma,  $E$ : a teljes energia,  $E_{corr}$ : a korrelációs energia). Az alsó táblázatban pedig az egyelektron függvényter egy  $k$ -dimenziós alterének forgatásával összekapcsolt minimumkeresés eredményei láthatók ( $Nck$ : a minimumkeresési ciklusok száma,  $E_{corr}^k$ : a korrelációs energia közelítése). Ebben az esetben a  $c$  és az  $\alpha$  paraméterek szerint felváltva kerestük a minimumot, mindaddig, amíg mindkét gradiens normája  $10^{-4}$  alá csökkent. A rendszer HF energiája:  $E_{HF} = -85.25005803$ . A táblázat legfontosabb adatait a 5.10. ábrán szemléltetjük.

$M$	$\binom{M}{N}$	$Nit$	$E$	$E_{corr}$
26	5 311 735	96	-85.39118414	0.141126102

$k$	$\binom{k}{N}$	$Nck$	$E^k$	$E_{corr}^k$	$E_{corr}^k / E_{corr} * 100$
24	1 961 256	5	-85.38887781	0.138819780	98.37
22	646 646	5	-85.38598372	0.135925686	96.31
20	184 576	6	-85.37908035	0.129022315	91.42
18	43 758	4	-85.37442945	0.124371417	88.12
16	8 008	5	-85.34385346	0.093795429	66.46
14	1 001	5	-85.30978869	0.059730651	42.32
12	66	5	-85.28080935	0.030751313	21.79
10	1	2	-85.27056803	0.020509999	14.53

5.10. ábra: A vízmolekulára double zeta bázissal kapott, a 5.8. táblázatban összefoglalt eredmények szemléltetése. A felső ábrán az  $E_{corr}^k$  relatív eltérését láthatjuk az  $E_{corr}$  teljes téren számolt korrelációs energiától a  $k$  függvényében. Az alsó ábra a variációs paraméterek számát mutatja  $k$  függvényében.



## Az eredmények összefoglalása

Molekuláris rendszerek elektronszerkezetének meghatározására javasoltunk eljárást. Az  $N$  számú elektront tartalmazó rendszer hullámfüggvényét egy adott,  $M$  dimenziós egyelektron-bázis felett képzett  $\binom{M}{N}$  számú Slater-determináns lineárkombinációjaként vettük fel,  $c$  a lineárkombinációs együtthatókat tartalmazó vektor. A másodredű redukált sűrűségmátrixot megadtuk geminál bázisban. A sűrűségmátrix struktúráját biztosító, az elektronrendszerek statisztikus tulajdonságai alapján felírható szerkezeti mátrixot adtuk meg. Az alapállapot sűrűségmátrixot a variációs elv alapján közelítettük véges bázisban. Az energia konfigurációs együtthatók szerinti minimumát kerestük, ami nem más, mint az egzakt alapállapot energiája adott véges bázisban elérhető legjobb közelítése. A minimumkeresést BFGS módszerrel végeztük, ehhez szükségünk volt az energia gradiensének kifejezésére, amit felírtunk. Az energia minimalizálásának ezt a módját C-algoritmusnak neveztük. A variációs paraméterek száma ebben az esetben  $\binom{M}{N}$ .

Egy számítási módszer alkalmazásának mindig határt szabnak a rendelkezésre álló véges számítási kapacitások. A variációs eljárások esetében ennek fő oka a variációs paraméterek nagy száma.

A variációs paraméterek számának jelentős csökkentését értük el a konfigurációs együttható vektor speciális variálásával. A  $c$  variálást az alábbi formula szerint végezzük:

$$c = c_0 + \sum_{i < j, k < l}^M b_{i,j;k,l} \nabla \Theta_{i,j;k,l}(c_0). \quad (5.7)$$

A variációs paraméterek a  $b$  vektor komponensei, amelyek száma legfeljebb  $\binom{M}{2}((\binom{M}{2} + 1)/2 \ll \binom{M}{N})$ , de a spin- és térszimmetriák miatt ezek közül sok eltűnhet. Kis számú paraméter szerinti minimumkeresések véges sorozatával találjuk meg a minimumot. Ezt az eljárást B-algoritmusnak neveztük.

A variációs paraméterek száma úgy is csökkenthető, hogy az egyelektron függvények terében egy alacsonyabb dimenziójú alteret választunk ki, az ezen alter felett képzett Slater-determinánsok együtthatóit variáljuk. A  $d$  vektor ezeknek a determinánsoknak az együtthatóvektora. A kiválasztott alteret a teljes egyelektron-térben lehet forgatni, ami a redukált Hamilton-operátor mátrixelemeit megváltoztatja. A  $d$  vektor, ezzel együtt a sűrűségmátrix rögzítésével megkereshető az energiának az alter forgatásának paraméterei ( $\alpha$ ) szerinti minimuma. Az energia most a  $d$  és  $\alpha$  paraméterek függvénye



$E = E(d, \alpha)$ . A variációs paraméterek száma a kiválasztott altér dimenziójától ( $k$ ) függ. Ezt az eljárást D-algoritmusnak hívtuk.

A következőkben pontokba foglalva felsoroljuk a dolgozatban szereplő új tudományos eredményeket.

1. *Kifejlesztettünk a másodredű redukált sűrűségmátrix előállítására és optimalizálására egy olyan eljárást, amely során az  $N$ -reprezentálhatóság mindvégig egzaktul teljesül. A másodredű redukált sűrűségmátrix elemeinek kiszámítására olyan algoritmust készítettem, amely nem igényli a mátrixelemek számolásához szükséges igen nagy adatmennyiség tárolását [97, 98, 100].*
2. *A sűrűségmátrix formalizmusra alapozva az  $N$ -reprezentálhatóság biztosításával új módszert adtunk meg a korrelációs energia kiszámítására (ún.  $C$ -algoritmus). Megírtam a korrelációs energia kiszámítására szolgáló  $C$ -algoritmus számítógépen való alkalmazásához szükséges kódot. Mintaszámításaim során megfigyeltem, hogy a megírt kóddal az energiafunkcionál kiszámítása hatékonyan megvalósítható, és a minimalizálás gyorsan konvergál. [103].*
3. *A Slater-determinánsok terének dimenziójánál lényegesen kevesebb, a másodredű redukált sűrűségmátrix elemszámával megegyező számú paramétert bevezetve írtuk fel az energiafunkcionált (ún.  $B$ -algoritmus). Ezzel az energia minimalizálásához szükséges paraméterek száma nem  $\binom{M}{N}$ -nel, hanem a bázisméret negyedik hatványával arányos, az elektronszámtól pedig nem függ. Összehasonlítottam a  $C$ - és  $B$ -algoritmusokat. Megállapítottam, hogy a két eljárás azonos indítási feltételekkel ugyanazokat a lokális minimumokat állítja elő [102, 104].*
4. *A Slater-determinánsok  $\binom{M}{N}$  dimenziós teréből az egyrészecke függvények forgatásával egy, a korrelációs energia számítása szempontjából optimális  $\binom{k}{N} \ll \binom{M}{N}$  dimenziós alterér bázisvektorait választottunk ki (ún.  $D$ -algoritmus). Előállítottam a  $D$ -algoritmushoz szükséges formulákat megírtam a számítógépes kódot és megmutattam, hogy a  $D$ -algoritmus konvergenciáját a forgatási paraméterek szerinti minimumkeresés rontja ugyan, azonban ez az eljárás a változók számának jelentős csökkentése esetén is méretkonzisztens módon számot ad a korrelációs energia nagy hányadáról. A változók száma széles skálán*

szabályozható [106]

5. *A C-, B- és D-algoritmusok hatékonyságának bemutatására különböző bázisokkal számításokat végeztem. Kiszámoltam a korrelációs energiát Li, C atomokra, valamint LiH, Li<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF molekulákra. Kiszámoltam a LiH és a Li<sub>2</sub> molekulák potenciális energia görbéit. Megadtam a spin négyzetének várható értékét a magtávolság függvényében [100, 102, 103, 104].*

## Angol nyelvű összefoglaló / Summary

A method for calculating electronic structure of molecular systems was presented in this thesis. The wave function of the  $N$ -electron system was written in the form of linear combination of Slater-determinants constructed over an  $M$ -dimensional one-electron basis. The vector  $\mathbf{c}$  contains the linear combination coefficients. The second-order reduced density matrix (2-matrix) was expressed in geminal basis. The structure matrix ( $V$ ) determining the structure of 2-matrix was defined. This matrix is independent of the one-electron functions, and depends on the number of electrons, on the number of one electron functions, on the orthonormality of them, on the statistical properties of electrons. The ground state density matrix was approximated in finite basis by means of variational principle. The minimum of the energy was searched with respect to the vector  $\mathbf{c}$ . This minimum energy is the best approximation of the exact ground state energy in the frame of the given basis. Minimization was performed with BFGS method, gradients required for it were derived. We call this procedure for minimizing the energy C-algorithm.

The applicability of a method is always limited by computational capabilities. In the case of variational methods difficulties arises mainly from the large number of variational parameters.

To keep the computational work under a manageable limit the vector  $\mathbf{c}$  will be sought in the form:

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 + \sum_{i < j, k < l}^M b_{i,j;k,l} \nabla \Theta_{i,j;k,l}(\mathbf{c}_0). \quad (5.8)$$

Components of vector  $\mathbf{b}$  are the variational parameters, the number of them is at most  $\binom{M}{2}(\binom{M}{2} + 1)/2 \ll \binom{M}{N}$ , but because of symmetries a lot of them can be eliminated in symmetric cases. Although one evaluation of the energy and its gradient requires more computational cost then it does in the C-algorithm, the decrease in the number of variational parameters is significant profusely balancing the disadvantage of extra computing in functional evaluation. The minimum can be found by a sequence of minimizations with small number of parameters. This procedure is called B-algorithm.

An other way to reduce the number of variational parameters is based on selecting a  $k$ -dimensional subspace of the space of one-electron functions ( $k < M$ ). We construct Slater determinants over this subspace. The number of these determinants is  $\binom{k}{N}$ , and the vector  $\mathbf{d}$  is considered as the coefficient vector of them. The  $k$ -dimensional subspace

can be transformed in the space of one-electron functions, so the matrix elements of reduced Hamiltonian will change. The energy is the functional of parameters of transformations. The energy can be minimized with respect to the parameters of unitary transformations of the subspace ( $\alpha$ ). The energy is a functional of parameter vectors  $\mathbf{d}$  and  $\alpha$ :  $E = E(\mathbf{d}, \alpha)$ . The number of variational parameters is depending on  $k$ . This procedure is called D-algorythm.

Main results of this thesis is summarized as follows:

1. *We have developed a method for optimizing the second order reduced density matrix which ensures exactly the  $N$ -representability by construction. I have developed an algorythm for calculating the matrix elements which allows not to store the large amount of data needed for calculating matrix elements. [97, 98, 100].*
2. *We have presented a novel method for calculating correlation energy based on reduced density matrix formalism and ensuring  $N$ -representability exactly (C-algorythm). The method is variational. I have implemented the C-algorythm. I have shown that the minimization of the energy can be performed effectively with C-algorythm in the sense that the computation is effective and the number of iterations is low. [103].*
3. *The energy was written in the form that has essentially less parameter than the number of Slater-determinants. So the number of parameters required for minimizing the energy is not in proportion to  $\binom{M}{N}$ , but to the square of the dimension one-electron basis and is independent of the number of electrons (B-algorythm). I have compared algorythms C and B. I have found that algorythms give the same local minima, and started from the same vector they converge to the same minimum energy [102, 104].*
4. *I have derived the formulas for the D-algorythm and have coded them. I have shown that the number of variational parameters may decrease remarkably. Although the convergence of the procedure is slower than that of the C or B-algorythms, but it can give account a large amount of correlation energy even with small number of minimization parameters. The method is size consistent [106].*

5. *I have performed pilot calculations for demonstrating features of C-, B- and D-algorithms. I have calculated the correlation energies for the atoms Li and C, and for molecules: LiH, Li<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF . I have calculated potential curves and the spin expectation values depending on the distance of nuclei for LiH and Li<sub>2</sub> molecules. [100, 102, 103, 104].*

## Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Gyémánt Ivánnak, hogy lehetőséget biztosított számomra az SZTE Elméleti Fizikai Tanszékén való tanulásra és munkára. Tanulmányaimban irányt mutatott, munkámat figyelemmel kísérte, mind szakmailag, mind emberileg felbecsülhetetlen segítséget nyújtott.

Hálás vagyok Dr. Bálint Imrének, másik témavezetőmnek a témaválasztásért, a számtalan értékes tanácsért, amit tőle kaptam és azért, hogy figyelemmel kísérte munkámat és mindig volt ideje rám.

Köszönöm a SZTE Elméleti Fizikai Tanszéke minden munkatársának, hogy munkámat segítették. Külön köszönöm Dr. Bartha Ferencnek és Dr. Bogár Ferencnek, hogy a programozás kapcsán felmerülő kérdéseimmel bármikor felkereshettem őket.

Köszönöm prof. Dombi Györgynek, hogy az irányításával működő intézetben való munkám mellett lehetőséget biztosított a doktori dolgozatom megírásához.

Hálás vagyok feleségemnek, Mariannának odaadó támogatásáért és a meleg családi háttérért.

# Irodalomjegyzék

- [1] John C. Slater: Quantum theory of matter (McGraw-Hill, 1951)
- [2] A.J.Coleman-R.M.Erdahl (eds.): Reduced density matrices with applications to physical and chemical systems (Proceedings of a conference held at Queen's university, Kingston, 1967)
- [3] R.M.Erdahl: (eds.): Reduced density operators with applications to physical and chemical systems (Proceedings of a conference held at Queen's university, Kingston, 1974)
- [4] L.D.Landau-E.M.Lifshitz: Kvantummechanika (Budapest, 1978)
- [5] Kapuy Ede-Török Ferenc: Az atomok és molekulák kvantumelmélete (Akadémiai Kiadó, 1975)
- [6] Attila Szabo-Neil S. Ostlund: Modern quantum chemistry (Macmillan Publishing Co. Inc., 1982)
- [7] Henry F. Schaefer (ed.): Methods of electronic structure theory (Plenum Press, 1977)
- [8] R. McWeeny: Methods of molecular quantum mechanics ( Academic Press, 1989)
- [9] Stephen Wilson (ed.): Methods in computational chemistry (Plenum Press)
- [10] P.W.Atkins: Molecular quantum mechanics (Oxford University Press, 1983)

- [11] Björn O. Ross: Lecture notes in quantum chemistry (Springer-Verlag, 1992)
- [12] Nagy ágnes: Molekulák elektronsűrűség elmélete (Debrecen, 1994)
- [13] Vibók Ágnes: Atomfizika (Debrecen, 1995)
- [14] R.G.Parr and W.Yang: Density functional theory of atoms and molecules (Oxford University Press, 1989)
- [15] M.Levy, Á.Nagy, Phys. Rev. Lett. **83** 4361 (1999)
- [16] A.Holas, N.H.March, Int. J. Quant. Chem. **61** 263 (1997)
- [17] N.H.March (ed.): Electron Correlation in Solid State (Imperial College Press, 1999)
- [18] S.Huzinaga (ed.): Gaussian basis sets for molecular calculations (Elsevier, 1984)
- [19] <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>
- [20] T.H.Dunning, J.Chem.Phys. **53** 2823-2833 (1970)
- [21] T.H.Dunning, J.Chem.Phys. **55** 716-723 (1971)
- [22] T.H.Dunning, Chem.Phys.Lett. **7** 423-427 (1970)
- [23] J.A.Pople, M.Head-Gordon, K.Raghavachari, J.Chem.Phys. **87** 5968 (1987)
- [24] Rózsa Pál: Bevezetés a lineáris algebra elméletébe (Budapest, 1976)
- [25] S.E.Coonin: Computational Physics (Benjamin/Cummings Publishing Company, 1986)
- [26] B.Friedrich, Y.Herman, R.Zahradník, Z.Havlas, Adv. Quant. Chem. **19** 247 (1988)



- [27] Ruben Pauncz: The symmetric group in quantum chemistry (CRC Press, 1995)
- [28] Enrico Clementi (ed.): Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-89 (ESCOM, 1989)
- [29] I.G.Kaplan: Theory of Molecular Interactions (Elsevier, 1986)
- [30] R.Fletcher: Practical methods of optimization (Willey, New York, 1980)
- [31] C.G.Broyden, Maths. Comput. **21** 368 (1967)
- [32] R.Fletcher, Comp. J. **13** 317 (1970)
- [33] D.Goldfarb, Maths. Comput. **24** 23 (1970)
- [34] D.F.Shanno, Maths. Comput. **24** 647 (1970)
- [35] Jezry Cioslowski (ed.): Many-electron densities and reduced density matrices (Kluwer Academic/ Plenum Publishers 2000.)
- [36] R.M.Dreizler, J.da Providencia (eds.): Density Functional Methods in Physics (Plenum Press 1985)
- [37] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. **136** B864-871 (1964)
- [38] E.R.Davidson: Reduced density matrices in quantum chemistry (Academic Press 1976)
- [39] Karl Blum: Density Matrix Theory and Applications (Plenum Press, 1981)
- [40] J.Keller and J.L.Gázquez: Density Functional Theory / Lecture Notes in Physics / (Springer-Verlag, 1983)
- [41] J.I.Horváth and I.K.Gyémánt, Acta Phys. Hung. **27**, 111-129. (1969)
- [42] O.Jitrik, C.F.Bunge, Phys. Rev. A **56** 2614-2623 (1997)
- [43] S.P.Goldman, Phys.Rev.Lett. **78** 2325-2328. (1997)
- [44] F.J.Gálvez, E.Buendía, A.Sarsa, Phys. Rev. A **61** 052505 (2000)

- [45] P.Jönsson, C.F.Fisher, Phys. Rev. A **48** 4113 (1993)
- [46] R.McWeeny, Rev. Mod. Phys. **32** 335 (1960)
- [47] L.Cohen, C.Frisberg, Phys. Rev. A **13** 927 (1976)
- [48] H.Nakatsui, Phys.Rev. A **14** 41-50. (1976)
- [49] H.Nakatsui, **67** 329 (1978)
- [50] H.Nakatsui, K.Yashuda, Phys.Rev.Lett. **76** 1039-1042. (1996)
- [51] K.Yashuda and H.Nakatsui, Phys.Rev. A **56** 2648-2656 (1997)
- [52] D.A.Mazziotti, Chem. Phys. Lett. **289** 419 (1998)
- [53] D.A.Mazziotti, Phys. Rev. A **60** 3618 (1999)
- [54] D.A.Mazziotti, D.R.Herschbach, Phys. Rev. Lett. **83** 5185 (1999)
- [55] F.W.King, J.Mol.Struct.:THEOCHEM **400** 7 (1997)
- [56] E.Kapuy, J.Chem.Phys. **44** 956-962 (1966)
- [57] F.Bartha, F.Bogár, E.Kapuy, Int. J. Quant. Chem. **38** 215 (1990)
- [58] J.v. Neumann, Gött. Nachr., **245** (1927)
- [59] L.D. Landau, Z. Phys. **45** S 430 (1927)
- [60] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26** 375 (1930)
- [61] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27** 240 (1931)
- [62] V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)
- [63] K. Husimi, Proc. Phys. Soc. Japan **22** 264 (1940)
- [64] P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97** 1474 (1955)
- [65] P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97** 1490 (1955)
- [66] P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97** 1509 (1955)
- [67] Per-Orlov Löwdin, Adv.Chem.Phys. **2** 207 (1959)

- [68] P.O.Löwdin, Rev. Mod. Phys. **32** 328 (1960)
- [69] A.J. Coleman, Can. Math. Bull. **4** 209 (1961)
- [70] A.J.Coleman, J. Math Phys. **6** 1425 (1965)
- [71] *Density Matrices and Density Functionals, Proceedings of the A. John Coleman Symposium*, eds.: R. Erdahl, V.H. Smith, Jr., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.
- [72] I. Absar, A.J. Coleman, Int. J. Quant. Chem. **10** 319 (1976)
- [73] I. Absar, A.J. Coleman, Int. J. Quant. Chem. **18** 1279 (1980)
- [74] A.J. Coleman, Rev. Mod. Phys., **35** 668 (1963)
- [75] A.J. Coleman, J. Math. Phys. **13** 214 (1972)
- [76] C. Garrod, J. Percus, J. Math. Phys. **5**, 1756 (1964)
- [77] J. Simons, J. Harriman, Phys. Rev. A **2** 1034 (1970)
- [78] D.W. Smith, J. Chem. Phys. **43** S258 (1965)
- [79] D.W. Smith, Phys. Rev. **147** 896 (1966)
- [80] H. Kummer, J. Math. Phys. **8** 2063 (1967)
- [81] W.Kohn, Phys. Rev. Lett. **51** 1596 (1983)
- [82] M.Levy, Phys. Rev. A **26** 1200 (1982)
- [83] K. Yasuda, Phys. Rev. Lett. **56** 2648 (1997)
- [84] E.V. Ludeña, in *Density Matrices and Density Functionals, Proceedings of the A. John Coleman Symposium*, eds.: R. Erdahl, V.H. Smith, Jr., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.
- [85] D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A, **57** 4219 (1998)
- [86] D.C. Liu, J. Nocedal, Math. Progr. **45** 503 (1989)
- [87] J. H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Oxford University Press, Oxford (1965).

- [88] P.R.Surján (ed.): Correlation and localization (Springer-Verlag, 1999)
- [89] C.C.J.Roothan, Rev. Mod. Phys. **23** 69-89 (1951)
- [90] I.Shavitt, Mol. Phys. **94**(1) 3-17 (1998)
- [91] J.Pople, R.Seeger, R.Krishnan, Int. J. Quant. Chem. **S11** 149 (1977)
- [92] E.Kapuy, J. Chem. Phys. **44**(3) 956 (1966)
- [93] C.Valdemoro, Phys. Rev. A **45**(7) 4462 (1992)
- [94] F.Colmenero, C.Pérez del Valle, C.Valdemoro, Phys. Rev. A **47**(2) 971 (1993)
- [95] F.Colmenero, C.Valdemoro, Phys. Rev. A **47**(2) 979 (1993)
- [96] F.Colmenero, C.Valdemoro, Int. J. Quant. Chem. **62** 369 (1994)
- [97] I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt, Journal of Molecular Structure, THEOCHEM **501-502** 125-132 (2000)
- [98] I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt, Abstract Book, Density functional theory and its applications to materials conference, University of Antwerpen, June 8-10, 2000
- [99] G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt
  - a. Abstract Book pp.21., CECM-1 conference, Varazdin, 15-17 June 2000.
  - b. Abstract Book pp.16., Math/Chem/Comp 2000 conference Dubrovnik, June 19-25, 2000
- [100] G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt Kem.Ind. **50** (3) 125-127 (2001)
- [101] G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt, Abstract Book pp.56., EUCCO-CC3 conference, Budapest, September 4-8, 2000
- [102] I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt, J.Chem.Inf.Comp.Sci. **41** 806-810 (2001)
- [103] G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt, Journal of Molecular Structure, THEOCHEM **542** 21-23 (2001)
- [104] I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt, Int.J.Quant.Chem **84**(1) 32-38 (2001)

- [105] I.Bálint,G.Dezső,I.Gyémánt, Abstract Book, Symposium on Molecular Informatics and Combinatorial Quantum Chemistry, Budapest, Feb. 19-21, 2001
- [106] G.Dezső,I.Bálint,I.Gyémánt, (To be published)